

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PATRÍCIA ARIANNE CORNELSEN

MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE POLISSACARÍDEOS DE GOMA ARÁBICA E
SUA APLICAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE BLENDA ELETROATIVAS

CURITIBA
2013

PATRÍCIA ARIANNE CORNELSEN

MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE POLISSACARÍDEOS DE GOMA ARÁBICA E
SUA APLICAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE BLENDS ELETROATIVAS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química, sub-área Físico-Química.

Orientadora: Profa. Dra. Izabel Cristina Riegel Vidotti

Co-Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

Colaboradora: Fernanda F. Simas Tosin

CURITIBA
2013

C814m

Cornelsen, Patrícia Arianne

Modificação estrutural de polissacarídeos de goma arábica e sua aplicação no desenvolvimento de blendas eletroativas. [manuscrito] / Patrícia Arianne Cornelsen. – Curitiba, 2013.

89f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Química, 2013.

Orientadora: Izabel Cristina Riegel Vidotti -- Co-orientador: Marcio Vidotti.-- Colaboradora: Fernanda F. Simas Tosin

I. Físico- química. 2. Goma arábica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vidotti, Izabel Cristina Riegel. III. Vidotti, Marcio. IV. Tosin, Fernanda F. Simas. V. Título.

CDD: 541.3

TERMO DE APROVAÇÃO

MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DE POLISSACARÍDEOS DE GOMA ARÁBICA E SUA APLICAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE BLENDS ELETROATIVAS

por

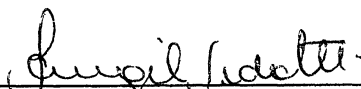
PATRICIA ARIANNE CORNELSEN

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de


Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por

Orientador


Prof^a Dr^a Izabel Cristina Riegel Vidotti Miyata
Dep de Química – UFPR


Prof Dr Luiz Henrique Dall'Antonia
Dep de Química – UEL


Prof^a Dr^a Liliã Micaroni
Dep de Química – UFPR

Curitiba, 22 de fevereiro de 2013

Aos meus pais Sueli e Avary,
Por tudo que vocês representam em minha vida.
Em especial ao Dirceu o grande amor da minha vida,
obrigada por estar ao meu lado, por acreditar em mim,
por me amar e por me fazer feliz todos os dias.

AGRADECIMENTOS

À professora Izabel, pela orientação, pela confiança depositada em mim e por acima de tudo a sua amizade. Um exemplo de pesquisadora e de professora sempre muito prestativa e dedicada. Sou muito agradecida em tê-la ao meu lado nesses anos, muito do que sou hoje devo a você.

Ao professor Marcio pela co-orientação, pelo grande incentivo em todos os momentos e principalmente pelas nossas discussões científicas.

À Dr. Fernanda grande pesquisadora, sempre muito prestativa e atenciosa, muito obrigada pelo apoio e pela enorme colaboração sempre. Principalmente pela correção minuciosa na participação da minha banca de qualificação.

À professora Maria Rita que talvez seja a principal responsável por eu estar aqui hoje, me acolhendo no BioPol, muito obrigada pela confiança.

Ao professor Rilton pelas discussões e pela enorme ajuda prestada sempre.

Aos meus pais, minha mãe Sueli e meu pai Avary pessoas que são exemplo em minha vida, muito obrigada pelo incentivo sempre e pelo amor incondicional. Por vibrarem comigo a cada conquista, essa vitória é nossa. Amo vocês!

As minhas irmãs e meu irmão que sempre me apoiaram e torceram por mim, espero que fiquem orgulhosos.

Ao meu noivo Dirceu sem dúvida o maior responsável de eu estar aqui hoje, a pessoa que mais me incentivou e me encorajou, eu tenho muito orgulho e admiração por você, espero poder te orgulhar também. Você é o melhor presente que a vida poderia me dar. Eu amo amar você!

A todos os amigos e colegas do BioPol, sempre todos muito prestativos.

Aos amigos do GPMIn, ao Bruno e a Mari, sempre dispostos a ajudar, muito obrigada pela ajuda com os experimentos.

À Aline uma grande amiga, um coração enorme, foi muito bom te conhecer e conquistar sua amizade, muito obrigada por tudo principalmente com as ajudas com o computador.

À Helô muito obrigada por toda a ajuda com experimentos e por me emprestar o seu Origin, você é uma amiga muito especial.

Ao Ronaldo e a Amanda por toda ajuda no projeto, juntos nos ajudamos e junto crescemos.

A Laís por ser essa amiga linda e feliz que contagia a todos e que faz dos nossos dias de trabalho mais descontraídos e alegres.

A Raquel e ao Igor por sempre ajudar nas horas que preciso.

À minha grande amiga Fran por me ajudar em tudo um pouco, por caminhar junto comigo nesse mestrado, por estarmos sempre compartilhando coisas boas e momentos nem tão bons assim. Por ser minha amiga e minha confidente, torço muito por você!

À todas as amigas do Departamento de Química as Lyndas, Phynas e Rycas (Juliana, Agne, Ana Paula, Daiane, Ana Cristina, Aline e Simone), pelo apoio e incentivo, mas principalmente pelos momentos de descontração.

Aos meus amigos (principalmente a Débora – melhor amiga impossível), meus familiares (cunhados, cunhadas, meu sogro, minha sogra e meus lindos sobrinhos) que sempre acreditaram e torceram por mim, muito obrigada!

À minha vó que certamente se estivesse aqui se orgulharia muito de mim

Ao Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da UFPR, principalmente ao Grupo de Química de Carboidratos, que sempre estiveram dispostos a me ajudar.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR pela infraestrutura disponibilizada, e a Rosângela por realizar as análises de MET.

Ao Prof. Aldo Zarbin pelo empréstimo do DLS e assim permitir que minhas análises de DLS fossem realizadas.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao CNPq pelos recursos financeiros através dos projetos 577232/2008-8 e 477467/2010-5.

À Empresa SETA S/A EXTRATIVA TANINO de ACACIA pela doação de goma de acácia negra.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente participam ou participaram da minha vida e contribuíram para a conclusão de mais essa etapa na minha vida.
Muito Obrigada!

♪ Nunca deixem que lhe digam que não
vale a pena acreditar nos sonhos que se tem
Ou que seus planos nunca vão dar certo
Ou que você nunca vai ser alguém...

...Quem acredita sempre alcança... ♪
(Renato Russo)

RESUMO

Goma arábica é o nome comumente dado às gomas exsudadas de troncos e galhos de árvores de acácia. Comercialmente, são obtidas das espécies *Acacia senegal* e *Acacia seyal*, plantadas principalmente em países africanos. No Brasil, a espécie de acácia que é cultivada é a *Acacia mearnsii* De Wild, conhecida popularmente como acácia negra. Seu cultivo visa principalmente à extração de taninos e também à obtenção de carvão vegetal. A goma é constituída majoritariamente de uma mistura de polissacarídeos complexos do tipo arabinogalactanas. Neste trabalho foram preparadas blendas eletroativas a partir de goma arábica e polianilina (PANI) através de síntese química. Foram empregadas goma arábica comercial (GAC), goma de acácia negra obtida nacionalmente (GNF), assim como suas frações polissacarídicas modificadas estruturalmente (GACDS1) e (GNFDS1). A modificação estrutural foi realizada pelo método de Smith, com o intuito de reduzir o grau de ramificação das frações originais, visto que neste método ocorre a cisão de ligações somente onde existem hidroxilas vicinais livres. As frações polissacarídicas foram caracterizadas por SEC, RMN – C^{13} e métodos colorimétricos. A caracterização das blendas foi realizada por espalhamento de luz (DLS), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e voltametria cíclica. Os resultados obtidos demonstraram que as amostras GAC e GNF apresentam diferenças estruturais. Para a GNF, por RMN- C^{13} , foram encontrados uma maior quantidade de sinais referentes às unidades de α -L-Araf indicando uma maior complexidade de ambientes químicos em que estas unidades se encontram. O método de Smith resultou em frações de menor massa molar e menos polidispersas para ambas as amostras (GAC e GNF) e os resultados de RMN confirmaram a modificação estrutural dos polissacarídeos de partida. Os resultados eletroquímicos apontaram que a melhor resposta eletroquímica foi obtida para as blendas preparadas com as gomas GAC e GNF, a 35°C na proporção goma: anilina 0,5:1 (m/m) e dialisadas após a síntese. Os resultados obtidos por DLS e MET mostraram que as blendas encontram-se altamente hidratadas em solução e que as blendas formadas com os polissacarídeos degradados formam partículas maiores (mais agregadas). Comparando-se os resultados, concluiu-se que as blendas obtidas a partir da goma comercial (GAC-PANI e GACDS1-PANI) são as que apresentam uma melhor resposta eletroquímica, possivelmente devido à menor complexidade de suas cadeias (maior linearidade) induz à formação de cadeias de PANI mais lineares, aumentando sua condutividade.

Palavras-chave: goma arábica, degradação controlada, polianilina, blendas, colóides.

ABSTRACT

Arabic gum is the name commonly given to the gums exudate from the trunks and branches of acacia trees. Commercially, it is obtained from the species *Acacia senegal* and *Acacia seyal*, growing mainly in African countries. In Brazil, the acacia species that are grown is *Acacia mearnsii* De Wild, popularly known as black wattle. Its cultivation mainly aims to extract tannins and also to obtain charcoal. The gum consists mainly of a mixture of complex polysaccharides classified as arabinogalactans. In this work, electroactive blends were prepared from arabic gum and polyaniline (PANI) by chemical synthesis. It was used one commercial arabic gum (GAC), a black wattle gum obtained nationally (GNF) and their corresponding structurally modified polysaccharide fractions (GACDS1) and (GNFDS1). The structural modification was performed by the method proposed by Smith, in order to reduce the branching degree of the original fractions (GAC) since by this method only the scission of linkages containing free vicinal hydroxyl groups are affected. The polysaccharide fractions were characterized by SEC, NMR - C^{13} and colorimetric methods. The characterization of the blends was performed by DLS, transmission electron microscopy (TEM) and cyclic voltammetry. The results pointed out that GAC and GNF have structural differences. For the GNF, by NMR - C^{13} , it was found a larger number of signals corresponding to the α -L-Araf moieties, indicating a higher complexity of their chemical environments. The results showed that the method of Smith was efficient and resulted in fractions with lower molar weight and polydispersity and the NMR results confirmed the structural modifications of the original polysaccharides. Electrochemical results showed that the best electrochemical response was obtained by the blends obtained from the gums GAC and GNF, synthesized in the optimized conditions: 35 °C in the ratio of 0.5:1 gum: aniline (w/w) and dialyzed. The results obtained by DLS and TEM indicated that the blends are highly hydrated in solution and that the blends obtained from the polysaccharides submitted to degradation are bigger (more aggregated). Comparing the results, it was concluded that the best electrochemical results were obtained for the blends prepared from the commercial gum (GAC-PANI and GACDS1-PANI), possibly due to the lower complexity of their chains (more linear) which allows the formation of more linear PANI chains, enhancing their conductivity.

Key Words: arabic gum, controlled degradation, polyaniline, blends, colloids.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MODELO ESQUEMÁTICO PROPOSTO PARA A FRAÇÃO POLISSACARÍDICA DA GOMA DE ACÁCIA: ● Gal β -(1→3)-LIGADA; ○ Gal β -(1→6)-LIGADA; A = Ara; R ₁ = Rha – GlcA; R ₂ = Gal – 3Ara; R ₃ = Gal – 3Ara – 3Ara	29
FIGURA 2 - ESTRUTURAS ESQUEMÁTICAS DOS POLÍMEROS CONDUTORES; A) POLIANILINA e B) POLIACETILENO	32
FIGURA 3 - MODELO ESQUEMÁTICO DE FORMAÇÃO DE PARTÍCULA COLOIDAL: ADAPTADO DE STEJSKAL (2005)	34
FIGURA 4 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO REALIZADO PARA EXTRAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS DE GOMA DE ACÁCIA NEGRA	38
FIGURA 5 - ASPECTO DA DISPERSÃO DE BLENDAS GOMA:PANI 35°C 0,5:1 AO FINAL DAS 6 HORAS DE SÍNTESE	44
FIGURA 6 - ESQUEMA DO TRATAMENTO DAS DISPERSÕES APÓS SÍNTESE, UTILIZADO NA PRIMEIRA PARTE DO TRABALHO	45
FIGURA 7 - ESQUEMA DE MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS PELA TÉCNICA DE LBL E ESTRUTURA QUÍMICA DOS MATERIAIS EMPREGADOS NOS FILMES	47
FIGURA 8 - ESQUEMA DO TRATAMENTO DAS DISPERSÕES APÓS SÍNTESE	49
FIGURA 9 - ESQUEMA DE MIGRAÇÃO DAS PARTÍCULAS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ELETROFORESE	51

FIGURA 10 - ESQUEMA DAS AMOSTRAS QUE FORAM UTILIZADAS PARA MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS POR ELETROFORESE	52
FIGURA 11 A - PERFIL CROMATOGRÁFICO DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR SEC PELO DETECTOR DE IR e RALS (ÍNDICE DE REFRAÇÃO E ESPALHAMENTO DE LUZ A ÂNGULO RETO): GNF e GAC	56
FIGURA 11 B - PERFIL DAS AMOSTRAS PELO DETECTOR DE UV (ULTRAVIOLETA) GAC e GNF e GACDS1 e GNFDS1	56
FIGURA 11 C - PERFIL CROMATOGRÁFICO DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR SEC PELO DETECTOR DE IR e RALS (ÍNDICE DE REFRAÇÃO E ESPALHAMENTO DE LUZ A ÂNGULO RETO): GAC e GACDS1	56
FIGURA 11 D - PERFIL CROMATOGRÁFICO DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR SEC PELO DETECTOR DE IR e RALS (ÍNDICE DE REFRAÇÃO E ESPALHAMENTO DE LUZ A ÂNGULO RETO): GNF e GNFDS1	56
FIGURA 11 E - PERFIL CROMATOGRÁFICO DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR SEC PELO DETECTOR DE IR e RALS (ÍNDICE DE REFRAÇÃO E ESPALHAMENTO DE LUZ A ÂNGULO RETO): GACDS1 e GNFDS1	56
FIGURA 12 - ESPECTRO DE RMN ^{13}C DA AMOSTRA GAC, SOLVENTE D_2O A 50°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)	58
FIGURA 13 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GNF, SOLVENTE D_2O A 50°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)	59

FIGURA 14 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GACDS2 (MODIFICADA COM 2 CICLOS DE DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE SMITH) SOLVENTE D_2O A 70°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)	60
FIGURA 15 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GACDS3 (MODIFICADA COM 3 CICLOS DE DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE SMITH) SOLVENTE D_2O A 70°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)	61
FIGURA 16 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GACDS4 (MODIFICADA COM 4 CICLOS DE DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE SMITH) SOLVENTE D_2O A 70°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)	61
FIGURA 17 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GACDS5 (MODIFICADA COM 5 CICLOS DE DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE SMITH) SOLVENTE D_2O A 70°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)	62
FIGURA 18 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GACDS1 (MODIFICADA COM 1 CICLO DE DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE SMITH – SEGUNDA METODOLOGIA UTILIZADA) SOLVENTE D_2O A 70°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)	63
FIGURA 19 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GNFDs1 (MODIFICADA COM 1 CICLO DE DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE SMITH – SEGUNDA METODOLOGIA UTILIZADA) SOLVENTE D_2O A 70°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)	63

FIGURA 20 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO DURANTE A SÍNTESE DA BLEND GNF-PANI NA PROPORÇÃO 0,5:1 A 35 °C AO LONGO DOS TEMPOS DE SÍNTESE	64
FIGURA 21 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DA POLIANILINA, GOMA ARÁBICA, GOMA-PANI 0,5:1 – 35 °C E DO MONÔMERO ANILINA	65
FIGURA 22 A - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO MATERIAL SINTETIZADO GAC-PANI 25°C NA PROPORÇÃO DE 0,5:1 (GOMA:ANILINA) E POSTERIORMENTE REDISPERSO	66
FIGURA 22 B - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO MATERIAL SINTETIZADO GAC-PANI 35°C NA PROPORÇÃO DE 0,5:1 (GOMA:ANILINA) E POSTERIORMENTE REDISPERSO	66
FIGURA 23 A - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO MATERIAL SINTETIZADO GAC-PANI 35°C 0,5:1	67
FIGURA 23 B - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO MATERIAL SINTETIZADO GAC-PANI 35°C 0,5:1 DIALISADA	67
FIGURA 23 C - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO MATERIAL SINTETIZADO GACDS1-PANI 35°C 0,5:1	67
FIGURA 23 D - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO MATERIAL SINTETIZADO GACDS1-PANI 35°C 0,5:1 DIALISADA	67
FIGURA 23 E - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO MATERIAL SINTETIZADO GNF-PANI 35°C 0,5:1	68

FIGURA 23 F - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO MATERIAL SINTETIZADO GNF-PANI 35°C 0,5:1 DIALISADA	68
FIGURA 23 G - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO MATERIAL SINTETIZADO GNFDS1-PANI 35°C 0,5:1	68
FIGURA 23 H - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO MATERIAL SINTETIZADO GNFDS1-PANI 35°C 0,5:1 DIALISADA	68
FIGURA 24 A - IMAGEM OBTIDA POR MET DA AMOSTRA GAC-PANI dial	70
FIGURA 24 B - IMAGEM OBTIDA POR MET: AMPLIAÇÃO DOS MATERIAIS DE MENOR TAMANHO DA FIGURA 24 (A)	70
FIGURA 24 C - IMAGEM OBTIDA POR MET DA AMOSTRA GACDS1-PANI dial	71
FIGURA 24 D - IMAGEM OBTIDA POR MET: AMPLIAÇÃO DOS MATERIAIS DE MENOR TAMANHO DA FIGURA 24 (C)	71
FIGURA 24 E - IMAGEM OBTIDA POR TEM DA AMOSTRA GNF-PANI dial	71
FIGURA 24 F - IMAGEM OBTIDA POR MET: AMPLIAÇÃO DOS MATERIAIS DE MENOR TAMANHO DA FIGURA 24 (E)	71
FIGURA 24 G - IMAGEM OBTIDA POR MET DA AMOSTRA GNFDS1-PANI dial	71
FIGURA 24 H - IMAGEM OBTIDA POR MET: AMPLIAÇÃO DOS MATERIAIS DE MENOR TAMANHO DA FIGURA 24 (G)	71

FIGURA 25 A - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO OBTIDO A PARTIR DA DEPOSIÇÃO POR LBL DA AMOSTRA GNF-PANI 35°C 0,5:1	75
FIGURA 25 B - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO OBTIDO A PARTIR DA DEPOSIÇÃO POR LBL DA AMOSTRA GNF-PANI DIALISADA 35°C 0,5:1.....	75
FIGURA 25 C - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO OBTIDO A PARTIR DA DEPOSIÇÃO POR LBL DA AMOSTRA GAC-PANI 35°C 0,5:1.....	75
FIGURA 25 D – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO OBTIDO A PARTIR DA DEPOSIÇÃO POR LBL DA AMOSTRA GAC-PANI DIALISADA 35°C 0,5:1.....	75
FIGURA 26 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA AMOSTRA GNFDs1-PANI 35°C 0,5:1 OBTIDOS EM KCl 0,1 mol L ⁻¹ DE -0,1 V a +0,8 V a 50 mV s ⁻¹	76
FIGURA 27 A - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO OBTIDO A PARTIR DA DEPOSIÇÃO DAS BLENDS POR ELETROFORESE DA AMOSTRA GNF-PANI 35°C 0,5:1	77
FIGURA 27 B – VOLTAMOGRAMA CÍCLICO OBTIDO A PARTIR DA DEPOSIÇÃO DAS BLENDS POR ELETROFORESE DA AMOSTRA GNF-PANI 35°C 0,5:1 DIALISADA	77
FIGURA 27 C - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO OBTIDO A PARTIR DA DEPOSIÇÃO DAS BLENDS POR ELETROFORESE DA AMOSTRA GAC-PANI 35°C	77

FIGURA 27 D - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO OBTIDO A PARTIR DA DEPOSIÇÃO DAS BLENDS POR ELETROFORESE DA AMOSTRA GAC-PANI 35°C 0,5:1 DIALISADA	77
FIGURA 27 E - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO OBTIDO A PARTIR DA DEPOSIÇÃO DAS BLENDS POR ELETROFORESE DA AMOSTRA GNFD1-PANI 35°C 0,5:1	78
FIGURA 27 F - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO OBTIDO A PARTIR DA DEPOSIÇÃO DAS BLENDS POR ELETROFORESE DA AMOSTRA GNFD1-PANI 35°C 0,5:1 DIALISADA	78
FIGURA 27 G - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO OBTIDO A PARTIR DA DEPOSIÇÃO DAS BLENDS POR ELETROFORESE DA AMOSTRA GACD1-PANI 35°C 0,5:1	78
FIGURA 27 H - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO OBTIDO A PARTIR DA DEPOSIÇÃO DAS BLENDS POR ELETROFORESE DA AMOSTRA GNFD1-PANI 35°C 0,5:1 DIALISADA	78

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO MONOSSACARÍDICA (%) E TEOR PROTEICO DAS DIFERENTES AMOSTRAS DA GOMA ARÁBICA	54
TABELA 2 - VALOR DE MASSA MOLAR PONDERAL MÉDIA M_w , E GRAU DE POLIDISPERSÃO M_w/M_n DAS AMOSTRAS	57
TABELA 3 - VALORES DE DIÂMETRO MÉDIO E POLIDISPERSÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS PELA TÉCNICA DLS	69

LISTA DE SIGLAS

AG	- arabinogalactana
Ag / AgCl	- eletrodo de prata / cloreto de prata
AGP	- arabinogalactana-proteína
Ara	- arabinose
CuSO ₄	- sulfato de cobre
CuSO ₄ .5H ₂ O	- sulfato de cobre pentahidratado
D ₂ O	- água deuterada
Da	- Dalton
DLS	- espalhamento de luz dinâmico
dn/dc	- relação do índice de refração em relação a concentração
<i>f</i>	- furanosídico
GAC	- goma arábica comercial
GACDS	- goma arábica comercial modificada com um ciclo de degradação controlada de Smith
GACDS1	- goma arábica comercial modificada com um ciclo de degradação controlada de Smith, pelo método de degradação controlada de Smith adaptado
GACDS2	- goma arábica comercial modificada com dois ciclos de degradação controlada de Smith
GACDS3	- goma arábica comercial modificada com três ciclos de degradação controlada de Smith
GACDS4	- goma arábica comercial modificada com quatro ciclos de degradação controlada de Smith
GACDS5	- goma arábica comercial modificada com cinco ciclos de degradação controlada de Smith
GACDS1-PANI	- blenda formada após síntese de goma arábica comercial modificada com um ciclo de degradação de Smith, pelo método de degradação controlada de Smith adaptado e polianilina
GAC-PANI	- blenda formada após síntese de goma arábica comercial e polianilina

Gal	- galactose
GC	- cromatografia gasosa
GC-MS	- cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas
GlcA	- Ácido glucurônico
GNF	- goma nativa fria
GNFDS1	- goma nativa fria modificada com um ciclo de degradação controlada de Smith, pelo método de degradação controlada de Smith adaptado
GNFDS1-PANI	- blenda formada após síntese de goma nativa fria modificada com um ciclo de degradação controlada de Smith, pelo método de degradação controlada de Smith adaptado e polianilina
GNF-PANI	- blenda formada após síntese de goma nativa fria e polianilina
GOMA-PANI	- blenda formada após síntese de goma (podendo ser comercial, nativa e/ou frações degradadas) e polianilina
GP	- glicoproteínas
H ₂ SO ₄	- ácido sulfúrico
HOAc	- ácido acético
IR	- índice de refração
ITO	- óxido de estanho e índio sobre vidro
KCl _(sat)	- solução de cloreto de potássio saturada
LBL	- <i>layer-by-layer</i>
MET	- microscopia eletrônica de transmissão
N ₂	- gás nitrogênio
NaBH ₄	- borohidreto de sódio
NaCl	- cloreto de sódio
NaIO ₄	- meta periodato de sódio
NaN ₃	- azida sódica
NaNO ₃	- nitrato de sódio
NaOH	- hidróxido de sódio
<i>p</i>	- piranosídico
PANI	- polianilina
PD	- polidispersão

PEO	- poli(óxido de etileno)
ppm	- parte por milhão
PSS	- poli (4- estirenosulfonato de sódio)
PVA	- álcool polivinílico
PVP	- poli (n- vinilpirrolidina)
q.s.p.	- quantidade suficiente para
RALS	- espalhamento de luz a ângulo reto
Rha	- ramnose
RMN	- ressonância magnética nuclear
r.p.m	- rotação por minuto
SEC	- cromatografia de exclusão por tamanhos
TFA	- ácido trifluoroacético
UV	- ultra-violeta
UV-vis	- região espectroscópica no ultravioleta e visível

LISTA DE ABREVIATURAS

acet	- acetona
cent	- centrífuga
centrif	- centrífuga
dial	- dialisada
ppt	- precipitado

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	- comprimento de onda
δ	- deslocamento químico
D	- diâmetro médio
M_n	- massa molar numérica média
M_w	- massa molar ponderal média
M_w/M_n	- grau de polidispersão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 MOTIVAÇÃO	25
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
1.2.1 Polissacarídeos	27
1.2.2 Modificação estrutural de polissacarídeos	31
1.2.3 Polímeros condutores	32
2 OBJETIVOS	35
2.1 OBJETIVO GERAL	35
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 MATERIAIS	36
3.1.1 Goma arábica comercial	36
3.1.2 Polissacarídeos obtidos da goma bruta de acácia negra	36
3.1.3 Materiais utilizados na síntese química	36
3.2 MÉTODOS	37
3.2.1 Experimentos Iniciais	37
3.2.1.1 Extração dos polissacarídeos de goma de acácia negra	37
3.2.1.2 Modificação estrutural da goma arábica comercial	38
3.2.1.3 Purificação da anilina	39
3.2.1.4 Caracterização química e estrutural dos polissacarídeos	39
3.2.1.4.1 Análise de composição monossacarídica	40
3.2.1.4.2 Cromatografia gasosa (GC) e cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (GC-MS)	40
3.2.1.4.3 Dosagem de ácidos urônicos	41
3.2.1.4.4 Dosagem de proteínas	41
3.2.1.4.5 Determinação de propriedades físico-químicas moleculares	42
3.2.1.4.6 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono treze (RMN - ¹³ C)	43
3.2.1.5 Síntese química das blendas goma-polianilina (GAC-PANI) e (GNF-PANI)	43
3.2.1.6 Acompanhamento da síntese e caracterização das blendas	45

3.2.1.6.1 Espectroscopia por UV-vis	45
3.2.1.6.2 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	46
3.2.1.6.3 Modificação de superfície de eletrodos pela técnica <i>layer-by-layer</i> (LBL)	46
3.2.1.6.4 Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica	47
3.2.2 Adaptações de algumas metodologias	48
3.2.2.1 Modificação estrutural de goma nativa fria (GNF) e goma arábica comercial (GAC)	48
3.2.2.1.1 Modificação estrutural da GNF e GAC	48
3.2.2.2 Síntese química das blendas GAC-PANI, GNF-PANI, GACDS1-PANI e GNFDS1-PANI	49
3.2.2.3 Caracterização das blendas	50
3.2.2.3.1 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	50
3.2.2.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	50
3.2.2.3.3 Modificação de superfície de eletrodo pela técnica de eletroforese	50
3.2.2.3.4 Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 ANÁLISE QUÍMICA, FÍSICO-QUÍMICA E ESTRUTURAL DOS POLISSACARÍDEOS DA GOMA ARÁBICA COMERCAL, NATIVA E MODIFICADAS ESTRUTURALMENTE	54
4.1.1 Composição monossacarídica e teor proteico	54
4.1.2 Determinação dos parâmetros físico-químicos	55
4.1.3 Análise estrutural por ressonância magnética de carbono treze (RMN - ^{13}C)	58
4.2 ACOMPANHAMENTO DA SÍNTESE QUÍMICA DA GOMA-PANI POR UV-vis	64
4.3 ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)	66
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	70
4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS BLENDS GAC-PANI E GNF-PANI POR VOLTAMETRIA CÍCLICA ATRAVÉS DA MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS PELA TÉCNICA DE LBL	74

4.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS BLENDS GAC-PANI, GNF-PANI, GACDS1-PANI E GNFDs1-PANI POR VOLTAMETRIA CÍCLICA EM SOLUÇÃO E VOLTAMETRIA CÍCLICA ATRAVÉS DE MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS POR ELETROFORESE	76
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A combinação entre polímeros naturais e polímeros condutores é de grande interesse. O intuito é obter blendas eletroativas que possuam atividade eletroquímica e que ao mesmo tempo apresentem boa processabilidade, baixo custo, maior degradabilidade, alta solubilidade em água e, especialmente, baixa toxicidade. O campo de aplicações para materiais eletroativos é abrangente, desde o desenvolvimento de biosensores eletroquímicos “*in vivo*”, tintas inteligentes para a prevenção à corrosão, além de dispositivos de liberação controlada (TROJANOWICZ *et al.*, 1996).

Polissacarídeos obtidos de fontes naturais tem sido alvo de muitas pesquisas nos últimos anos, principalmente devido a sua aplicação nas áreas farmacêutica, de cosméticos e de materiais (GÉRENTE *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2006; YANG e ZHANG, 2009). Pode-se destacar a goma de acácia, mais popularmente conhecida como goma arábica, a qual é exsudada dos troncos e galhos de árvores de acácia. Suas primeiras aplicações ocorreram há cerca de 4000 anos, pelos egípcios, em processos de mumificação e também como estabilizante de pigmentos (GLICKSMAN e SAND, 1973; VERBEKEN *et al.*, 2003; YADAV *et al.*, 2007). Atualmente, a goma arábica possui grande demanda industrial, sendo muito utilizada nas indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, devido às suas propriedades como emulsificante, estabilizante e encapsulante. Também é utilizada na indústria de adesivos, tintas e pigmentos (MEER, 1980; WHISTLER, 1993; PHILIPS e WILLIAMS, 2000; YADAV *et al.*, 2007; IMESON, 2010).

Os maiores produtores e exportadores da goma arábica são os países africanos Sudão e Nigéria com uma capacidade de produção anual em torno de 30 a 40 mil toneladas. A goma é obtida a partir das espécies *Acacia senegal* e *Acacia seyal* (SUDAN GUM ARABIC).

No Brasil, a espécie de acácia que é plantada é a *A. mearnsii* de Wild, ou acácia negra. Há o aproveitamento da madeira, para a produção de carvão vegetal e a casca é destinada à extração de taninos. Esta última atividade é

bastante relevante, visto que duas das maiores empresas mundiais de extração de tanino encontram-se no Brasil. Para atender às demandas da indústria de taninos, as árvores levam de 5 a 7 anos para serem cortadas. No entanto, a goma exsudada nesse período não é explorada comercialmente. A goma, naturalmente exsudada dos troncos das milhares de árvores plantadas para fins de extração de tanino, é ignorada e deixada degradar ao ambiente. Ao mesmo tempo em que são desperdiçadas grandes quantidades de goma arábica nacional, no ano de 2012, foram importadas 1.784.688 kg de goma arábica, o que corresponde a um gasto de aproximadamente US\$ 7,5 milhões (ALICEWEB).

Desde a descoberta dos polímeros condutores eletrônicos, como o poli(acetileno), no final da década de 70, estes materiais vêm sendo empregados em um vasto campo de aplicações, como por exemplo, nas áreas de baterias recarregáveis, dispositivos eletrocromáticos (BESSIERE, 2004), plásticos condutores, dispositivos liberadores de fármacos (SVIRSKIS, 2010), diodos emissores de luz (LEDs), sensores e biossensores (VIDOTTI, 2002 e 2004; SILVA, 2005). Atualmente, há uma diversidade de novos polímeros condutores e seus derivados, podendo-se citar a poli(anilina), o poli(pirrol), o poli(tiofeno) e o poli(3,4-etilenodioxítiofeno), dentre outros.

Apesar da utilização dos polímeros condutores eletrônicos ser potencialmente abrangente, os mesmos não apresentam solubilidade em água, além de possuírem alta toxicidade. Estas características restringem a utilização destes materiais em uma escala mais ampla. Uma das estratégias mais utilizadas para aumentar a processabilidade dos polímeros condutores está na formação de blendas, formando uma mistura de dois materiais poliméricos em uma dispersão coloidal.

Considerando as características da goma arábica e dos polímeros condutores eletrônicos, o presente trabalho objetivou desenvolver blendas eletroativas a partir de poli(anilina) e goma arábica. Foram empregadas goma arábica comercial e goma de acácia de origem brasileira e seus respectivos polissacarídeos modificados estruturalmente, com vistas a elucidar a natureza das interações entre os polissacarídeos da goma de acácia com polímeros condutores.

Os resultados do estudo demonstraram a possibilidade de ampliação da aplicação dos polímeros condutores, não somente pelo aumento de sua

processabilidade, mas também pelo seu caráter mais biocompatível, visto que as partículas GOMA:PANI foram obtidas em uma dispersão coloidal. Além disso, do ponto de vista científico, contribui para a elucidação da relação entre estrutura e propriedades de macromoléculas complexas, visto que as blendas obtidas com as gomas modificadas apresentaram comportamento distinto das blendas obtidas a partir da goma não modificada.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 Polissacarídeos

Polissacarídeos são hidratos de carbono de cadeias longas, lineares e/ou ramificados, compostos por unidades monossacarídicas, unidas por ligações glicosídicas (LEHNINGER, 2006). São gerados por diferentes processos de origem biológica e desempenham diferentes funções, atuando como reserva energética, constituinte estrutural da parede celular e participam de diferentes etapas em rotas biossintéticas. Destacam-se como exemplos a celulose, o amido e o glicogênio.

Os polissacarídeos constituem uma das mais importantes e diversificadas famílias de biopolímeros. Diferem entre si através das suas unidades monossacarídicas repetitivas, tipos de ligação que os unem, comprimento e grau de ramificação de suas cadeias (LEHNINGER, 2006).

A vantagem da exploração dos polissacarídeos como matéria-prima está no fato de serem polímeros naturais, em geral abundantes na natureza e, em muitos países, são de baixo custo. São portanto, predominantemente oriundos de fontes renováveis, e tem caráter hidrofílico podendo ser modificados por métodos físicos e químicos, propiciando uma maior diversidade de uso. Possuem propriedades biológicas e químicas interessantes, como baixa toxicidade, biodegradabilidade, alta reatividade química ocasionada pelos grupos funcionais que podem estar presentes em suas moléculas (acetamidas, aminas primárias,

hidroxilas e carboxilas) gerando quiralidade, capacidade quelante e de adsorção (CRINI, 2005).

Dentre os polissacarídeos obtidos de fontes naturais destacam-se as gomas, que são moléculas hidrofílicas de alta massa molar que possuem propriedades coloidais (WHISTLER, 1973). Na indústria, são chamados de goma os polissacarídeos de origem vegetal como a goma arábica, alginatos, agarose e os de origem microbiana como a xantana e succinoglicana (MOORHOUSE, 1987).

A biossíntese das gomas de origem vegetal está bem estabelecida quanto à evidente influência das condições de estresse da planta, como exemplo as que são produzidas nas cascas das árvores produtoras, por injúria física, ataque de fungos, períodos de estiagem e outros fatores ambientais (SANFORD e BAIRD, 1983). As gomas de plantas poderiam ser definidas de forma resumida como compostos polihidroxilados com grande variação na massa molar, constituídos por monossacarídeos diversos (ASPINALL, 1969).

A goma de acácia, ou goma arábica como é usualmente conhecida, é sem dúvida a mais conhecida goma de origem vegetal. A goma arábica é definida como o exsudato seco obtido dos talos e galhos de *Acacia senegal* (Wildenow) ou a espécies relacionadas a *Acacia* spp. (Fam.Leguminosae). O gênero *Acacia* envolve cerca de 1.350 espécies distribuídas em todo o mundo, principalmente na África, Ásia e Austrália (BROCKWELL *et al.*, 2005). Pertencem à família *Mimosaceae*, que está subdividida em seções, que agrupam espécies com características morfológicas distintas (BOLAND *et al.*, 1984), sendo: subgênero *Aculeiferum* Vassal (representada pelas seções *Vulgaris* Benth. e *Filicinae* Benth.); subgênero *Heterophyllum* Vassal (representada pelas seções *Phyllodineae* Benth., *Botryocephalae* Benth. e *Pulchellae* Benth.); subgênero *Acacia* (representada pela seção *Gummiferae* Benth.). A seção *Botryocephalae* inclui aproximadamente 36 espécies do gênero *Acacia* originárias da Austrália, entre elas *Acacia mearnsii* (BOLAND, 1987).

No que se refere à estrutura química, os polissacarídeos presentes na goma arábica pertencem ao grupo das arabinogalactanas, cuja cadeia principal é formada por unidades de β -(1 \rightarrow 3)-galactopirranose, algumas das quais substituídas em O-6 por cadeias laterais compostas por unidades de galactopirranose, arabinofuranose, arabinopirranose, rhamnopirranose, ácido

glucopiranosil urônico e ácido 4-O-metil-glucopiranosil urônico (GLICKSMAN e SAND, 1973; ASPINALL, 1983; IDRIS *et al.*, 1998; ALI *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2009). Um modelo esquemático proposto para a estrutura da goma de *Acacia senegal* pode ser observado na FIGURA 1.

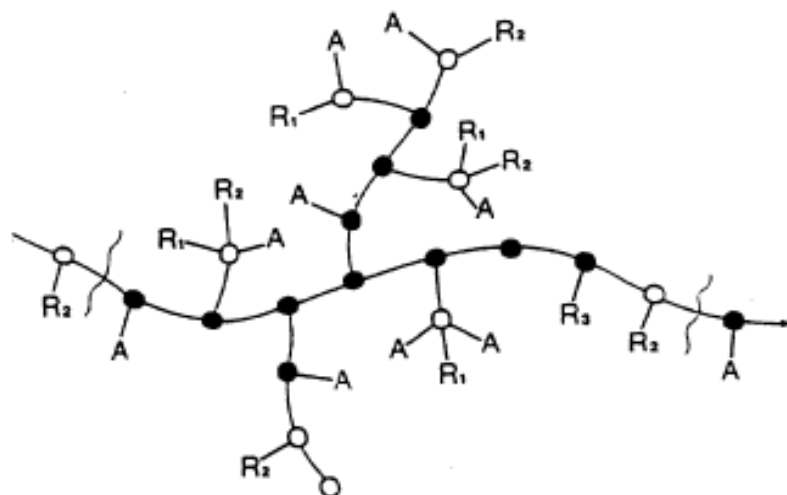


FIGURA 1 – MODELO ESQUEMÁTICO PROPOSTO PARA A FRAÇÃO POLISSACARÍDICA DA GOMA DE ACÁCIA: ● Galp-β(1→3)-LIGADA; ○ Galp-β(1→6)-LIGADA; A = Ara; R₁ = Rha – GlcA; R₂ = Gal – 3Ara; R₃ = Gal – 3Ara – 3Ara
FONTE: PHILLIPS e WILLIAMS (2000)

Vários estudos com a goma de *Acacia senegal* foram realizados usando diferentes técnicas. Por cromatografia de interação hidrofóbica foram obtidas três frações com diferente teor proteico e massas molares distintas: uma fração de arabinogalactanas (AG), uma fração complexada a proteínas - complexo arabinogalactana-proteína (AGP) e uma fração de glicoproteínas (GP). As AGPs são amplamente distribuídas no reino vegetal, estando presentes nas folhas, caules, raízes, partes florais, sementes e em muitas de suas secreções (FINCHER e STONE, 1983; OSMAN *et al.*, 1993; FAUCONNIER *et al.*, 2000).

A composição química da arabinogalactana da goma arábica, bem como sua estrutura, variam de acordo com a espécie de origem, idade da árvore, tempo de exsudação, tempo de armazenamento e condições climáticas, diferenciando-as em algumas de suas propriedades e consequentemente nas suas respectivas aplicações (ISLAM *et al.*, 1997; MOTHÉ *et al.*, 1999; COZIC *et al.*, 2009).

Apesar de a goma arábica ser conhecida e estudada há muito tempo, sua grande variedade, complexidade estrutural e diversidade de aplicações abrem espaço para uma gama de investigações ainda não totalmente exploradas.

Segundo Maslin (2002), as espécies australianas do gênero *Acacia* são plantadas em aproximadamente 70 países, ocupando uma área aproximada de 2 milhões de hectares, sendo: *Acacia mearnsii* De Wild, com cerca de 300.000 ha plantados na África do Sul, Brasil, China e Vietnã (cultivada para produção de tanino, lenha e carvão); *A. saligna*, com mais de 500.000 ha plantados no norte da África, Oriente Médio, Ásia Ocidental e Chile (cultivada para produção de energia, forragem e recuperação do solo); *A. mangium*, com mais de 800.000 ha plantados na Indonésia e Malásia (cultivada para produção de papel e madeira); e *A. crassicarpa*, com cerca de 50.000 ha na Indonésia e Vietnã (cultivada para uso em polpa de papel e madeira), além de outras espécies menos difundidas.

A *Acacia mearnsii* De Wild, popularmente conhecida como acácia-negra, ocupa a terceira colocação entre as espécies florestais mais plantadas no Brasil, perdendo apenas para as espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*. Originária da Austrália, a acácia-negra é plantada comercialmente no Estado do Rio Grande do Sul. Foi introduzida no Brasil em 1918 e os primeiros plantios comerciais foram realizados em 1928 (SCHNEIDER e TONINI, 2003), ocupando, desde meados de 1930, destaque nos plantios florestais e na economia do Estado. Esta árvore é fonte de madeira para energia, celulose, papel e chapa de fibra; porém, sua importância econômica principal está na casca, matéria-prima utilizada para produção de taninos (SCHNEIDER, 1978). O principal motivo da introdução dessa espécie no Brasil foi a produção de taninos, uma vez que são utilizados para curtimento de couro e produção de outras substâncias, como na preparação de tintas; e, atualmente, também para produção de inibidores de corrosão, promotores de fluxo de líquidos em tubos, produtos farmacêuticos, adesivos e floculantes (SEIGER, 2002). Fowler *et al.* (2000) citaram o uso de taninos na fabricação de colas fenólicas e na clarificação de cervejas e vinhos.

Hillig, Haselein e Santini (2002) reconheceram a madeira de acácia-negra como promissora para fabricação de chapas aglomeradas estruturais, em mistura com *Pinus elliottii* e *Eucalyptus grandis*, trazendo vantagens para as propriedades mecânicas das chapas. A madeira de acácia-negra vem sendo utilizada também para produção de celulose, por apresentar menores teores de lignina que as espécies tradicionalmente utilizadas para este fim.

1.2.2 Modificação estrutural de polissacarídeos

A modificação estrutural de polissacarídeos é muito utilizada com a finalidade de obtenção de materiais que aumentem a seletividade ou reatividade desses materiais para os fins aos quais serão empregados.

Dentre as modificações estruturais de polissacarídeos é possível destacar alguns métodos de modificação mais usualmente empregados, como por exemplo, a sulfatação química de polissacarídeos a qual pode ser utilizada para obtenção de compostos que se assemelhem a heparina quanto ao seu caráter anticoagulante, visando melhorar vários efeitos adversos como hemorragia, necrose e osteoporose (DE KORT; BUISMAN; VAN BOECKEL, 2005; GREINACHER e WARKENTIN, 2006).

Outro método de modificação estrutural de polissacarídeos é a carboximetilação, estudos mostram que a quitina que é um polissacarídeo encontrado nas carapaças de crustáceos é altamente hidrofóbica, sendo insolúvel em água e em muitos solventes orgânicos (KUMAR, 2000; ZHAO *et al.*, 2001), quando submetida à reação de carboximetilação, origina um polieletrólito aniônico solúvel em água, que foi aplicada com sucesso em vários campos biomédicos, devido a sua baixa toxicidade e alta biodegradabilidade (TOKURA *et al.*, 1983).

Uma das metodologias utilizadas para a redução de massa molar de polímeros é o método de degradação controlada de Smith, que é um importante recurso para auxiliar o estudo estrutural de polímeros. O método de degradação controlada de Smith inicia-se com a oxidação de moléculas que possuem hidroxilas vicinais pelo íon periodato, com a clivagem específica de ligações C-C. As unidades resistentes a essa oxidação permanecem intactas, mesmo após hidrólise ácida, devido sua realização em condições suaves. Isto se deve ao fato de que os derivados alcoólicos são mais sensíveis a ácidos, enquanto que as ligações glicosídicas são mais resistentes, nas mesmas condições (CORRÊA, 1971).

Modificações da metodologia proposta por Smith foram descritas (DYER, 1956, GOLDSTEIN *et al.*, 1965, HAY, LEWIS e SMITH 1965 e GORIN, HORITSU e SPENCER 1965). Estas metodologias se iniciam com a oxidação dos polissacarídeos, utilizando periodato de sódio (NaIO_4), promovendo a clivagem

das ligações somente entre carbonos que possuam hidroxilas vicinais livres ou que apresentem um nitrogênio vicinal a uma hidroxila livre. Como produto dessa reação de oxidação com periodato, obtém-se polialdeídos sendo subsequentelemente reduzidos com borohidreto de sódio (NaBH_4) para gerar seu correspondente álcool. Por fim, o material é submetido a uma hidrólise ácida parcial para remoção dos álcoois residuais.

1.2.3 Polímeros condutores

Desde a descoberta dos polímeros condutores como o poli(acetileno), no final da década de 70, o interesse nesses materiais vem crescendo continuamente (SHIRAKAWA, 1977). Atualmente empregam-se uma variedade de polímeros condutores e seus derivados, os quais apresentam grande diversidade estrutural, podendo ser constituídos por anéis aromáticos ou cadeias lineares, contendo ligações duplas conjugadas (FIGURA 2). Quando tratados por agentes oxidantes, modificam seu estado de isolante para condutor (MATTOSO, 1996). A descoberta destes materiais foi de grande importância, uma vez que eles combinam as propriedades mecânicas e de processamento dos polímeros com as propriedades elétricas e ópticas dos metais. Tais materiais são vistos como substitutos para condutores metálicos e semicondutores, além de apresentarem um vasto campo de aplicações em baterias recarregáveis, dispositivos eletrocromáticos (BESSIERE *et al.*, 2004), plásticos condutores, dispositivos liberadores de drogas (SVIRSKIS, 2010), diodos emissores de luz (LEDs), sensores e biossensores, etc (VIDOTTI *et al.*, 2002 e 2004); (SILVA *et al.*, 2005).

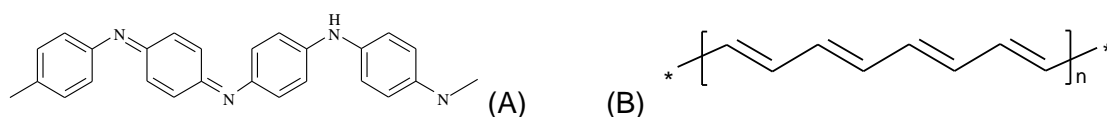


FIGURA 2 - ESTRUTURAS ESQUEMÁTICAS DOS POLÍMEROS CONDUTORES;
A) POLIANILINA e B) POLIACETILENO

Como comentado anteriormente, a utilização dos polímeros condutores é extremamente abrangente, porém os mesmos não apresentam solubilidade em

água, além de possuírem alta toxicidade. Estas características, de certa forma, restringem a utilização destes materiais em uma escala mais ampla e uma das estratégias para aumentar a processabilidade dos polímeros condutores está na formação de blendas, formando uma mistura de dois materiais poliméricos em uma dispersão coloidal.

Um sistema coloidal é a dispersão de pequenas partículas (menores que 500 nm) em um meio. Partículas coloidais podem ser constituídas de moléculas individuais ou agregados de numerosos átomos, ou moléculas. As classificações dadas aos colóides dependem do estado físico das fases presentes. Um sol é uma dispersão de um sólido num líquido ou de um sólido num sólido. Um aerossol é uma dispersão de um líquido num gás. Uma emulsão é uma dispersão de um líquido em um líquido.

Quando o sistema coloidal é termodinamicamente instável, faz-se necessário o uso de agentes estabilizadores. A estabilização dos colóides é obtida pela adição de agentes dispersantes, que aumentam a barreira de energia para a agregação entre as partículas coloidais. Uma vez que a estabilidade é regida pelo equilíbrio de diversas interações, como van der Waals, atração e repulsões elétricas e estéricas, a melhor abordagem para a obtenção de dispersões estáveis é usar estabilizadores que apresentem afinidade com a superfície das partículas e com o meio dispersante. O uso de agentes de dispersão adequados pode levar à formação de dispersões estáveis por longos períodos (ATKINS, 1999, SEN 2006, KAMYSHNY, 2010). No trabalho publicado por Stejskal *et al.*, (2005), foram estudadas dispersões de polianilina estabilizadas com poli(*n*-vinilpirrolidina) (PVP). As dispersões foram obtidas a partir da mistura das soluções de anilina e PVP em peroxidissulfato de amônio e produzidas em menos de 10 minutos. Após, foram dialisadas para eliminar compostos de baixa massa molar, especialmente sulfato de amônio e testadas em meio ácido e alcalino, expostas a elevadas temperaturas e expostas à radiação ultrassônica em repetidos ciclos de aquecimento e resfriamento. Estes testes de estabilidade associados ao UV-vis demonstraram que não houve danos na estrutura do polímero condutor.

Uma proposta de formação das partículas coloidais a partir da síntese de polímeros condutores e agentes estabilizantes é esquematizada na FIGURA 3.

As partículas coloidais são produzidas pela polimerização em um meio contendo um estabilizador. Cada monômero ou oligômero adsorvido à cadeia do estabilizador produz um núcleo de crescimento. Pelo mecanismo de reação em cadeia, ocorre a formação de novos oligômeros e a polimerização procede nas vizinhanças. Ocasionalmente, outras cadeias de estabilizador atraem partículas em crescimento, produzindo uma alternância de partículas que impedem a agregação. Em um trabalho envolvendo esta metodologia, Stejskal *et al.*, (2005), obtiveram nanoestruturas altamente condutoras de aproximadamente 200 nm a partir de dispersões de poli(anilina) e poli(vinilpirrolidona) (PVP).

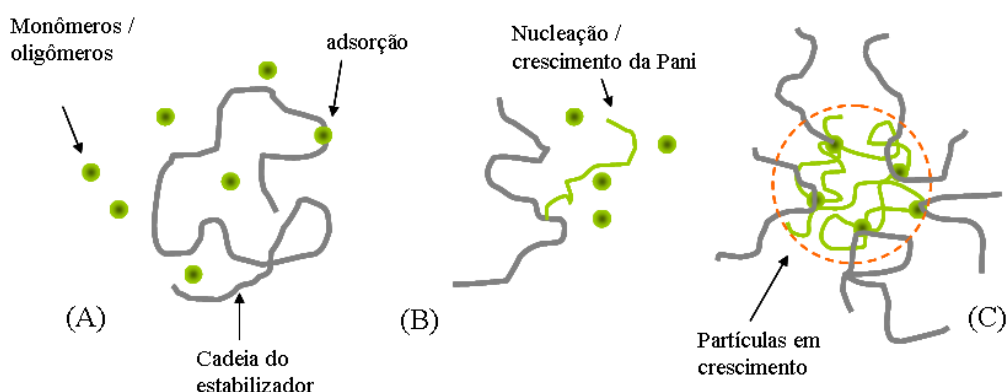


FIGURA 3 – MODELO ESQUEMÁTICO DE FORMAÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIIS: (A) POLIMERIZAÇÃO DE UM MONÔMERO / OLIGÔMERO EM UM MEIO CONTENDO ESTABILIZADOR; (B) CADA OLIGÔMERO ADSORVIDO A CADEIA DO ESTABILIZADOR PRODUZ UM NÚCLEO DE CRESCIMENTO; (C) PELO MECANISMO DE REAÇÃO EM CADEIA, OCORRE A FORMAÇÃO DE NOVOS OLIGÔMEROS E A POLIMERIZAÇÃO PROCEDE NAS VIZINHANÇAS
FONTE: ADAPTADO DE STEJSKAL (2005)

Dispersões de poli(anilina) foram obtidas por Amarnath *et al.*, (2008), via dispersão coloidal e usando como estabilizador a goma arábica. O estudo envolveu a preparação de blendas de álcool polivinílico - PVA com a polianilina estabilizada com a goma. O material foi preparado inicialmente dissolvendo a goma em água, então, ácido sulfúrico e anilina foram lentamente adicionados à solução, seguido pelo oxidante, no caso o persulfato de sódio. Quando se comparou o tamanho médio das partículas coloidais na ausência e presença da goma, houve uma redução de 450 para 200 nm, respectivamente. Neste trabalho as blendas foram caracterizadas por FTIR e DLS, porém não foram descritas quaisquer aplicações para o material formado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma blenda eletroativa a partir de goma arábica e polianilina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar estruturalmente polissacarídeos de goma arábica (comercial e de origem nacional) por degradação controlada de Smith;
- Caracterizar os polímeros modificados;
- Empregar os polímeros modificados e não modificados como estabilizantes na síntese de polianilina;
- Avaliar a atividade eletroquímica das blendas;
- Relacionar as propriedades das blendas com a estrutura dos polímeros utilizados na sua formação e com as condições de síntese.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Goma arábica comercial

A goma arábica comercial utilizada neste trabalho foi obtida da empresa Sigma-Aldrich (G9752) e é definida no rótulo como “goma arábica proveniente de árvore de acácia”. Sua caracterização estrutural foi realizada previamente em nosso grupo de pesquisa (GREIN *et al.*, 2013).

3.1.2 Polissacarídeos obtidos da goma bruta de acácia negra

A goma bruta exsudada das árvores de *Acacia mearnsii* De Wild foi coletada na região do Vale do Rio dos Sinos, RS, e armazenada em temperatura em torno de -4°C até ser submetida ao processo de extração dos polissacarídeos.

3.1.3 Materiais utilizados na síntese química

Além das amostras dos polissacarídeos obtidos de goma bruta de *Acacia mearnsii* De Wild e goma arábica comercial (Sigma-Aldrich), foram utilizadas anilina (Nuclear) e ácido sulfúrico 98% (Merck), água purificada (Milli-Q) e persulfato de amônio (Merck). A anilina foi destilada antes de seu emprego na síntese.

3.2 MÉTODOS

Nesta seção encontram-se as metodologias utilizadas neste trabalho, as quais serão apresentadas em duas partes. A primeira referente a metodologias utilizadas em experimentos iniciais, e a outra referente a adaptações de algumas das metodologias iniciais, realizadas a partir dos melhores resultados obtidos.

3.2.1 Experimentos iniciais

3.2.1.1 Extração dos polissacarídeos de goma de acácia negra

O método de extração foi realizado por uma adaptação do método proposto por Simas *et al.* (2008).

Aproximadamente 15 g da goma bruta de acácia negra foram solubilizados em 1,5 L de água destilada a temperatura ambiente (22°C), sob agitação *overnight*, resultando em uma dispersão contendo fragmentos insolúveis. Após filtração utilizando um tecido fino e centrifugação a 7000 rpm, por 15 min na temperatura de 20°C, o resíduo insolúvel obtido foi resubmetido ao procedimento descrito acima. Os extratos aquosos obtidos foram dialisados exaustivamente (membrana com limite de exclusão $12000 \leq M_w < 14000$ Da) contra água e o material retido foi concentrado em evaporador rotatório sob pressão reduzida a 40°C e posteriormente liofilizado. O rendimento em relação ao extrato bruto foi de 49% sendo o extrato denominado de GNF (goma nativa fria). Na FIGURA 4 está esquematizado o procedimento de extração descrito acima.

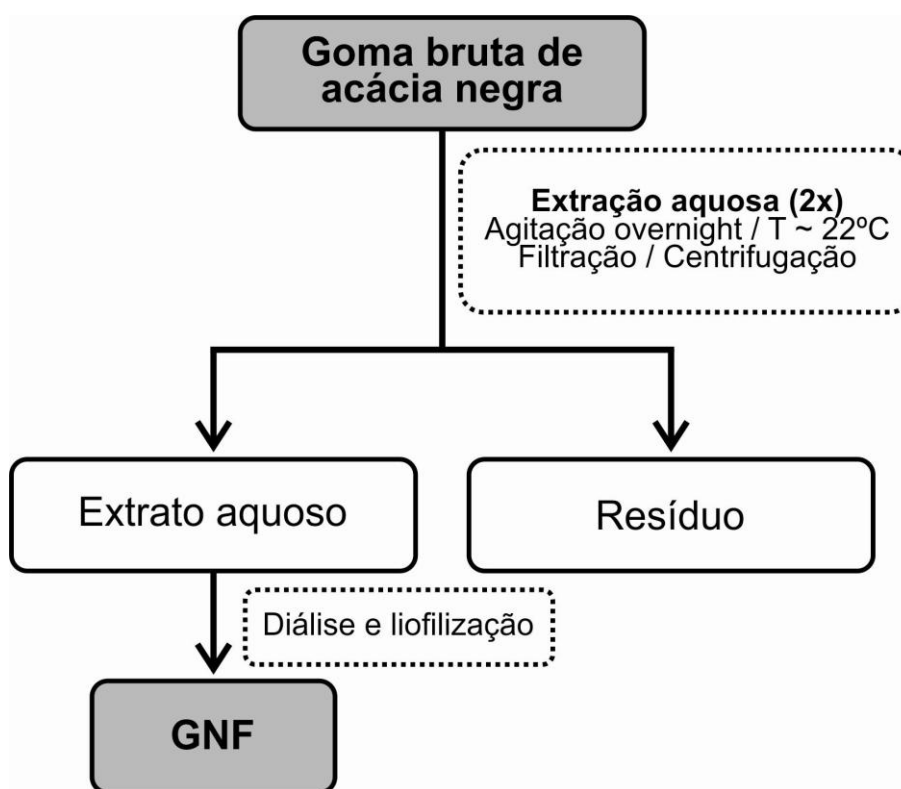


FIGURA 4 – FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO REALIZADO PARA EXTRAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS DE GOMA DE ACÁCIA NEGRA

3.2.1.2 Modificação estrutural da goma arábica comercial

O polissacarídeo da goma arábica comercial (GAC) foi modificado pelo procedimento de degradação controlada de Smith (DYER, 1956, GOLDSTEIN *et al.*, 1965, HAY, LEWIS e SMITH 1965 e GORIN, HORITSU e SPENCER 1965). Em uma solução aquosa de 20 g de GAC em 100 mL foram adicionados 100 mL do agente oxidante metaperiodato de sódio (NaIO_4) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A solução permaneceu durante 72 horas ao abrigo da luz, sob agitação magnética. A reação foi interrompida com a adição de 20 mL de etilenoglicol, sendo posteriormente dialisada contra água corrente durante 48 horas. A fração foi, então, concentrada em evaporador rotatório e adicionou-se borohidreto de sódio (NaBH_4) até (pH 10,0) como agente redutor. Após ~16 h, a solução foi neutralizada com ácido acético glacial (HOAc) e posteriormente dialisada contra água corrente durante 48

horas. O material foi submetido à hidrólise ácida parcial em pH 2,0 com ácido trifluoroacético (TFA) 1 mol L⁻¹, sob refluxo (~96 °C), por 40 min. A solução, após ajuste de pH para 5,0 com hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L⁻¹, foi novamente dialisada (membrana com limite de exclusão 1200 ≤ M_w < 2000 Da) e o material retido em membrana de diálise foi liofilizado, obtendo-se uma recuperação de massa de 84,6 % (16,91 g) denominada de GACDS. Essa amostra foi submetida a mais quatro ciclos consecutivos de degradação controlada de Smith. As recuperações de massa em relação à massa inicial de GAC obtidos nestas próximas quatro etapas foram: 40,65 % (8,13 g) após o segundo ciclo, denominada (GACDS2); 15,85 % (3,17 g) após o terceiro ciclo, denominada (GACDS3); 3,84 % (0,76 g) após o quarto ciclo, denominada (GACDS4) e de 0,72 % (0,14 g) após o quinto e último ciclo denominada de (GACDS5).

Considerando os procedimentos descritos acima, o tempo necessário para a conclusão de cada ciclo de degradação foi de aproximadamente 16 dias.

3.2.1.3 Purificação da anilina

A anilina obtida comercialmente da empresa Nuclear, foi destilada a 184 ± 1 °C utilizando um sistema de destilação a pressão ambiente.

3.2.1.4 Caracterização química e estrutural dos polissacarídeos

As análises para a determinação da composição monossacarídica e elucidação estrutural foram realizadas no Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da UFPR – Grupo de Química de Carboidratos, através de uma parceria formada com a colaboração da Dr^a. Fernanda Fogagnoli Simas Tosin e do Prof. Dr. Philip A. J. Gorin.

3.2.1.4.1 Análise de composição monossacarídica

Aproximadamente 2 mg das frações polissacarídicas obtidas foram hidrolisadas com ácido trifluoroacético (TFA) 1 mol L⁻¹ durante 8 horas, a 100 °C (GORIN *et al.*, 1996). Após hidrólise, o ácido foi removido por evaporação, e o material resultante foi solubilizado em pequeno volume de água, submetido à redução com borohidreto de sódio (NaBH₄) até pH 10, por 12 h, em temperatura ambiente (WOLFROM e THOMPSON, 1963a).

Após este tempo, a solução foi tratada com resina catiônica (DOWEX 50W x 8, forma H⁺) até pH 4,0 para remoção de íons sódio, filtrada e seca em evaporador rotatório. Posteriormente, foi lavada exaustivamente com metanol e novamente seca. Os derivados alditóis assim obtidos foram acetilados com uma mistura de anidrido acético : piridina (1:1, v/v) (WOLFROM e THOMPSON, 1963b) por 12 h, em temperatura ambiente. O processo foi interrompido pela adição de água gelada ao sistema. Os alditóis acetatos obtidos foram extraídos com clorofórmio e a fase clorofórmica foi lavada sucessivas vezes com solução aquosa de sulfato de cobre (CuSO₄), a 5 % (m/v), para remoção da piridina residual. Para promover a total desidratação da fase clorofórmica, foi adicionado sulfato de sódio anidro e então a amostra foi filtrada. Os alditóis acetatos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS).

3.2.1.4.2 Cromatografia gasosa (GC) e cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GC-MS)

Os componentes monossacarídicos foram quantificados através de cromatógrafo gasoso Varian, modelo 3800, acoplado a espectrômetro de massas Saturn 2000R (GC-MS) utilizando coluna DB-225 (30 m x 0,25 mm). Durante a injeção da amostra a temperatura foi de 50 °C sendo então programada para aumentar 40 °C min⁻¹ até atingir a temperatura constante de 220 °C.

Gás hélio foi usado como gás de arraste. Algumas frações foram analisadas em cromatógrafo gasoso TRACE GC ULTRA (Thermo Electron Corporation) (GC), coluna capilar DB-225, com detector por ionização de chama (FID) e temperaturas de 250 e 300 °C para o injetor e o detector, respectivamente.

3.2.1.4.3 Dosagem de ácidos urônicos

A dosagem de ácidos urônicos foi realizada por um método colorimétrico seguindo o procedimento descrito por Filisetti-Cozzi e Carpita (1991). Em 400 µL de amostra foram adicionados 40 µL de uma solução de ácido sulfâmico-sulfamato de potássio 4,0 mol L⁻¹ (pH 1,6) e 2,4 mL de uma solução de tetraborato de sódio em ácido sulfúrico a 75 mmol L⁻¹. A mistura foi submetida a um banho de água fervente por 20 minutos e em seguida resfriada em banho de gelo por 10 minutos. Posteriormente, foram adicionados 80 µL de m-hidroxibifenil (0,15 % m/v em NaOH 0,5 % m/v) e as leituras da absorbância em $\lambda = 525$ nm foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Biospectro, modelo SP-220. A sensibilidade do método é de 0,97 a 38,8 µg de ácido urônico. Para a construção da curva padrão foi utilizado ácido glucurônico.

3.2.1.4.4 Dosagem de proteínas

A dosagem de proteínas totais foi realizada por um método colorimétrico descrito por Hartree (1972). Em 1 mL de amostra foram adicionados 0,9 mL do reagente A (solução de 2 g de tartarato duplo de sódio e potássio e 100 g de carbonato de sódio (Na₂CO₃) dissolvido em 500 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ em água destilada q.s.p. 1 L). A solução foi mantida em banho de água a 50 °C por 10 minutos, sendo em seguida resfriada à temperatura ambiente. Adicionou-se 0,1 mL do reagente B (2 g de tartarato duplo de sódio e potássio e 1 g de CuSO₄.5H₂O dissolvidos em 90 mL de água destilada, sobre os quais se adicionam 10 mL de NaOH 1mol L⁻¹) e manteve-se por 10 minutos a temperatura

ambiente. Posteriormente adicionou-se 3 mL do reagente C (1 mL de reagente de Folin Ciocalteau 2 N, diluído em 15 mL de água destilada) e foi mantida em banho de água a 50 °C por 10 minutos, sendo em seguida resfriada a temperatura ambiente. As leituras foram realizadas em $\lambda = 650$ nm em um espectrofotômetro da marca Biospectro, modelo SP-220. A sensibilidade do método é de 10-100 μg de proteína. Para a construção da curva padrão foi utilizado albumina de soro bovino (Sigma).

3.2.1.4.5 Determinação de propriedades físico-químicas moleculares

A análise da homogeneidade e a determinação das massas molares das amostras de goma arábica foram realizadas por cromatografia de exclusão por tamanhos (SEC) em um equipamento da marca Viscotek, equipado com bomba isocrática Viscotek VE-1122, degaseificador Viscotek VE-7510, com injetor *Rheodyne* 7125i e forno de colunas Eldex CH-150, sistema acoplado com detectores de índice de refração IR Viscotek VE-3580, ultravioleta UV-vis ($\lambda = 280$ nm) Viscotek VE-3210 e ao módulo de dupla detecção (viscosímetro/espalhamento de luz) Viscotek (270 *Dual Detector*). A coluna cromatográfica utilizada nas análises foi a Shodex OH Pak SB 806 HQ, com limite de exclusão de $2 \times 10^7 \text{ g.mol}^{-1}$ e número de pratos teóricos > 12.000 .

As soluções dos padrões (PEO 22k e Dextran 77k) e das amostras de GAC, GNF, GACDS1 e GNFDS1 a uma concentração de 2 mg mL^{-1} foram preparadas em solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, contendo 200 ppm de azida sódica (NaN_3). As amostras foram filtradas em membranas de ésteres de celulose (Millipore), de porosidade $0,22 \mu\text{m}$.

Empregou-se um volume de injeção de $100 \mu\text{L}$, tendo como fase móvel NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com 200 ppm de NaN_3 , a um fluxo de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$. O sistema foi calibrado com os padrões cromatográficos de PEO, poli(óxido de etileno) ($M_w = 22 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$) e dextrana ($M_w = 70 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$). O tratamento dos dados obtidos foi realizado com o software OmniSEC (Viscotek).

3.2.1.4.6 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono treze (RMN - ^{13}C)

Os espectros de RMN - ^{13}C das amostras GAC, GNF, GACDS1, GACDS2, GACDS3, GACDS4, GACDS5 e GNFD1 foram adquiridos em aparelho BRUKER 400 MHz, modelo DRX Avance, a 50 ou 70 °C, com ressonância em 100,24 MHz. As amostras foram solubilizadas em D_2O . Os deslocamentos químicos foram expressos em δ (ppm), baseando-se no padrão interno de acetona (δ 30,0 ppm).

3.2.1.5 Síntese química das blends goma-polianilina (GAC-PANI) e (GNF-PANI)

As sínteses químicas das dispersões foram realizadas seguindo o método proposto por Amarnath *et al.* (2008). 2 g da amostra GAC foram solubilizados em 35 mL água deionizada. A esta solução adicionou-se lentamente e sob agitação constante, uma solução contendo 35 mL de água deionizada, 3 mL de solução de H_2SO_4 (1,7 mol L^{-1}) e 1 mL de anilina (0,17 mol L^{-1}), perfazendo uma relação mássica goma:anilina de 2:1. Outras sínteses foram realizadas empregando-se a relação goma:anilina 0,5:1 e 1:1 (m/m). As sínteses foram realizadas nas temperaturas de 25°C, 35°C ou 45°C. A temperatura de síntese foi controlada com um banho circulante termostatizado (Microquímica MQAMA-301). A cada intervalo de 30 minutos adicionou-se 200 μL de uma solução oxidante de persulfato de amônio (2,3 g em 25 mL de água deionizada, perfazendo 0,15 mol L^{-1}). A síntese foi acompanhada durante 4 a 6 horas, por método colorimétrico (absorção no UV-vis). O aspecto da dispersão ao final das do acompanhamento da síntese, está indicado na FIGURA 5, onde se pode observar uma coloração verde escura.



FIGURA 5 – ASPECTO DA DISPERSÃO DE BLEND GOMA:PANI 35°C (goma:anilina - 0,5:1) AO FINAL DE 6 HORAS DE SÍNTESE

Após a síntese, metade do volume reacional foi submetida ao processo de diálise e a outra metade não. O procedimento de diálise foi realizado contra água corrente por 48 horas (membranas de diálise com limite de exclusão de $1200 \leq M_w < 2000$ Da). As amostras, tanto dialisadas quanto não dialisadas foram submetidas a dois processos de separação: precipitação com acetona e centrifugação. No procedimento de precipitação em mau solvente, empregou-se acetona gelada com adição de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, formando um precipitado verde, o qual foi lavado com acetona fria e seco em dessecador sob pressão reduzida. No método de separação por centrifugação, utilizou-se uma centrífuga marca Eppendorf Minispin por 30 min a 14500 rpm. O material depositado foi posteriormente seco em dessecador sob pressão reduzida. Pode-se observar na FIGURA 6 o esquema do tratamento que foi realizado nessas amostras.

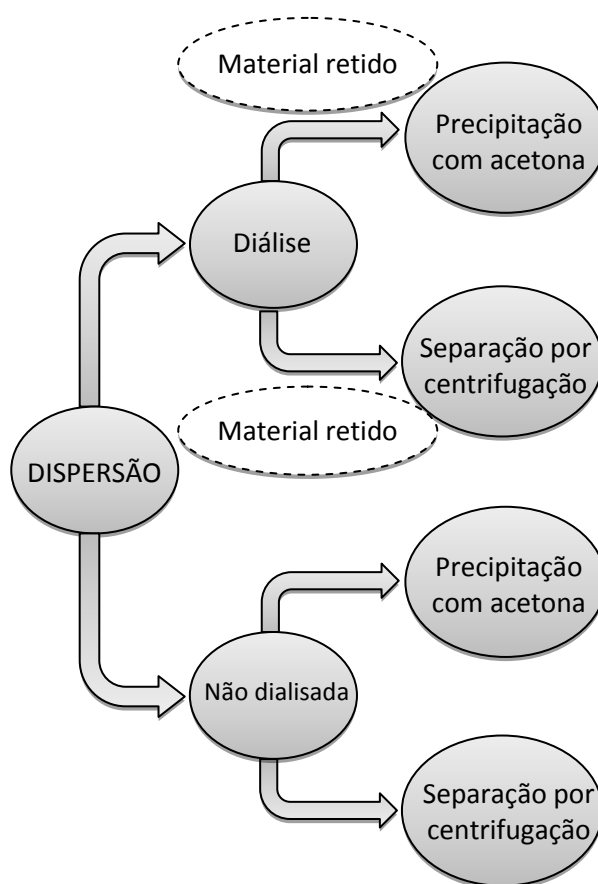


FIGURA 6 – ESQUEMA DO TRATAMENTO DAS DISPERSÕES APÓS SÍNTESE, UTILIZADO NA PRIMEIRA PARTE DO TRABALHO

3.2.1.6 Acompanhamento da síntese e caracterização das blendas

3.2.1.6.1 Espectroscopia por UV-vis

Durante a síntese, a cada intervalo de 30 minutos, alíquotas de 300µL foram retiradas do meio reacional, diluídas para 3,0 mL de água destilada e obtidos espectros no UV-vis em um espectrofotômetro UV-vis Agilent 8453, no modo absorbância. A formação dos polímeros condutores pôde ser facilmente detectada pelo perfil de absorção na região entre 400-600 nm, característico da PANI (STEJSKAL, 2005).

3.2.1.6.2 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

Os materiais que foram separados tanto utilizando acetona quanto por centrifugação, foram redispersos e submetidos a medidas de espalhamento de luz dinâmico, utilizando laser vermelho $\lambda = 632,8$ nm em um equipamento Microtrac Nanotrak 150, interfaceado a um computador pelo software Microtrac flex que forneceu os gráficos de distribuição de tamanhos.

3.2.1.6.3 Modificação de superfície de eletrodos pela técnica *layer-by-layer* (LBL)

A técnica de LBL é um método de deposição, por alternância de camadas, que ocorre devido às interações eletrostáticas entre espécies carregadas presentes em moléculas ou partículas dispersas. A primeira camada é adsorvida sobre o substrato. Além da possibilidade de controlar a estrutura formada, a técnica tem a vantagem de não necessitar de quaisquer procedimentos ou equipamento sofisticado.

As camadas foram depositadas sobre eletrodos de ITO (óxido de estanho e índio sobre vidro) ($25 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) de área $0,35 \text{ cm}^2$.

Todas as amostras obtidas conforme esquema da FIGURA 6 foram redispersas a $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, formando polications (PANI protonada). Poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS) foi solubilizado em água a $6,5 \text{ mg mL}^{-1}$ para formação de poliânions. Para obtenção das bicamadas o eletrodo de ITO foi lavado em água e etanol, seco com N_2 e mergulhado por 5 minutos na redispersão da blenda GOMA-PANI (polications), em seguida cuidadosamente mergulhado em água e seco com leve jato de N_2 . Após a secagem foi mergulhado na solução de PSS (poliânion) por 5 minutos, cuidadosamente mergulhado em água e seco. Após esse procedimento obteve-se a formação de uma bicamada.

Este procedimento foi repetido por cinco vezes, perfazendo um total de cinco bicamadas, sendo que necessariamente a última camada foi sempre da redispersão da blenda GOMA-PANI. A análise dos eletrodos modificados foi

realizada por voltametria cíclica. Pode-se observar na FIGURA 7 um esquema de modificação de superfícies pela técnica de LBL, proposta por (DECHER, 1997).

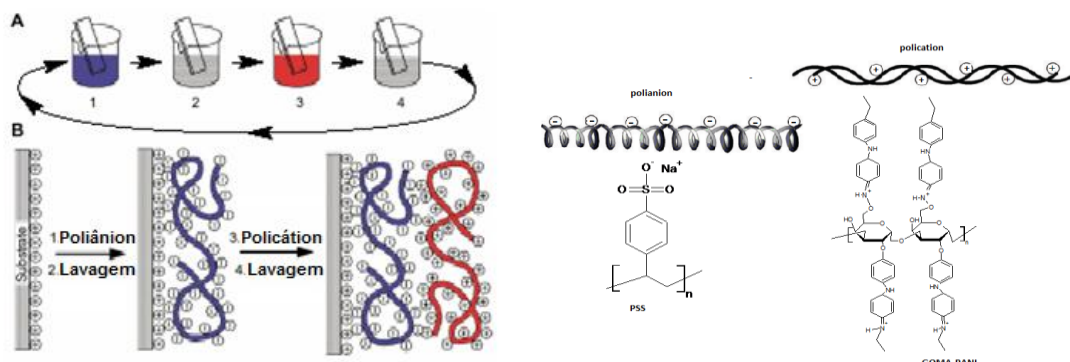


FIGURA 7 - ESQUEMA DE MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS PELA TÉCNICA DE LBL (FONTE: DECHER, 1997) E ESTRUTURA QUÍMICA DOS MATERIAIS EMPREGADOS NOS FILMES

3.2.1.6.4 Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica

Foram realizadas voltametrias cíclicas nos eletrodos modificados pela técnica LBL.

Para as medidas de voltametria foi utilizado um potenciostato da Microquímica MQPG-01 interfaceado a um computador.

As voltametrias cíclicas foram realizadas utilizando cela de três eletrodos sendo usado placa de platina como contra eletrodo, Ag/AgCl(KCl Sat) como referência, o eletrólito aquoso usado foi H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. A janela de potencial utilizada foi de -0,2 V a 1,0 V a uma velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

3.2.2 Adaptações de algumas metodologias

3.2.2.1 Modificação estrutural da goma nativa fria (GNF) e goma arábica comercial (GAC)

Devido ao longo tempo necessário para a obtenção das amostras modificadas quimicamente pelo método descrito na seção 3.2.1.2, decidiu-se empregar um método adaptado de Tischer (2002), que consiste numa adaptação do método de degradação controlada de Smith proposto por (DYER, 1956, GOLDSTEIN *et al.*, 1965, HAY, LEWIS e SMITH 1965 e GORIN, HORITSU e SPENCER 1965). Esse método utiliza excesso de agente oxidante e agente redutor, otimizando o tempo de duração de cada ciclo de degradação.

3.2.2.1.1 Modificação estrutural da GNF e GAC

Em 150 mL de água adicionou-se 4,3 g de GNF (6,8 g de GAC). A esta solução foram adicionados 11,45 g do agente oxidante metaperiodato de sódio (NaIO_4) (18 g para o caso da solução de GAC). A solução permaneceu durante 72 horas no escuro, sob agitação magnética. A reação foi interrompida com a adição de 5 mL de etilenoglicol, sendo posteriormente dialisada contra água corrente durante 24 horas. A fração foi retirada da diálise e adicionou-se 1,27 g de borohidreto de sódio como agente redutor (2 g para a solução de GAC). Após 1 h, a solução foi neutralizada com ácido acético glacial (HOAc) e posteriormente dialisada contra água corrente durante 24 horas. O material foi evaporado até obter um volume de 100 mL, utilizando um evaporador rotatório a pressão reduzida a 40°C, posteriormente foi submetido à hidrólise ácida parcial em pH 2,0 com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,7 mol L⁻¹, sob refluxo (~100 °C), por 30 min. A solução, após ajuste de pH para 5,0 com hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L⁻¹, foi novamente dialisada (membrana com limite de exclusão $1200 \leq M_w < 2000$ Da) por 24 horas e o material retido em membrana foi liofilizado. O rendimento foi de

10,91 % (0,4695 g) e esta amostra foi denominada de GNFD1. Para o caso do procedimento com GAC, o rendimento foi de 23,25 % (1,5815 g) e denominou-se esta amostra de GACD1.

3.2.2.2 Síntese química das blendas GAC-PANI, GNF-PANI, GACD1-PANI e GNFD1-PANI

As sínteses foram realizadas segundo o mesmo procedimento descrito na seção 3.2.1.5, à exceção do ajuste do pH para 2,0 previamente à adição do agente oxidante. As respostas eletroquímicas dos materiais sintetizados em 3.2.1.5 foram determinadas antes das novas sínteses e devido à melhor resposta apresentada pelas blendas sintetizadas na proporção mássica 0,5:1 (goma:anilina), na temperatura de 35 °C, esta foi a condição de síntese selecionada. Ainda, devido a problemas na redispersão das amostras sintetizadas em 3.2.1.5, optou-se por não proceder a processos de separação. Os procedimentos posteriores à síntese foram realizados a partir da dispersão coloidal (FIGURA 8).

O acompanhamento da síntese foi realizado da mesma forma que descrito em 3.2.1.6.1.

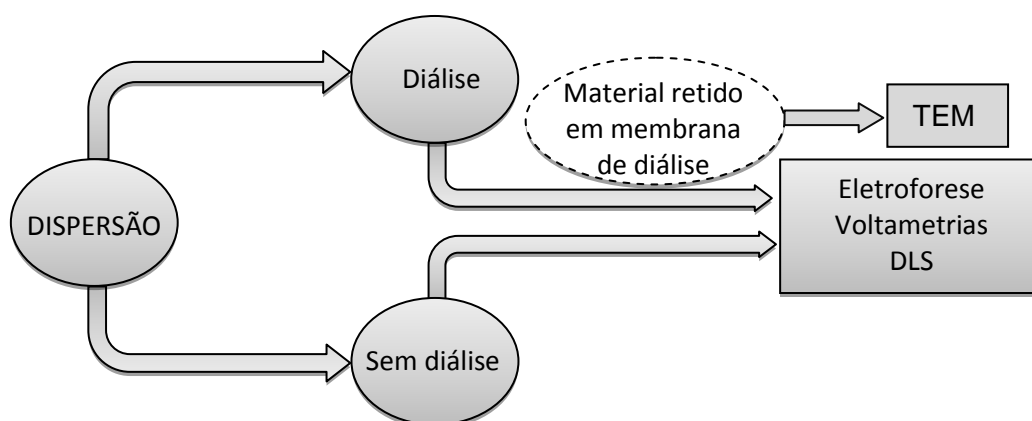


FIGURA 8 - ESQUEMA DO TRATAMENTO DAS DISPERSÕES APÓS SÍNTESE

3.2.2.3 Caracterização das blendas

3.2.2.3.1 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

O material resultante das sínteses tanto as amostras dialisadas quanto as não dialisadas, sem serem submetidas a nenhum método de separação, foram submetidos à medida de espalhamento de luz dinâmico, seguindo o mesmo procedimento já descrito em 3.2.1.6.2.

3.2.2.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão das blendas foram obtidas no microscópio da marca JEOL modelo JEM – 1200 EX II Electron Microscope, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. Em torno de 10 μ L de cada amostra, previamente diluída 10X, foram depositados em suporte de cobre (200 *mesh*) recoberto com carbono. Após a deposição, o conjunto foi congelado e submetido à pressão reduzida para remoção da água (secagem por liofilização). As dimensões características dos objetos observados foram medidas através do programa ImageJ, desenvolvido por Rasband (1997).

3.2.2.3.3 Modificação de superfície de eletrodo pela técnica de eletroforese

A eletroforese é uma técnica que consiste na migração de espécies carregadas eletricamente quando são dissolvidas em um eletrólito, por meio da aplicação de uma tensão. A movimentação das partículas carregadas eletricamente ocorre no sentido contrário ao de suas cargas, de maneira que se depositam em um substrato que possua cargas opostas a carga das partículas. Pode-se observar um esquema de formação para esses eletrodos na FIGURA 9.

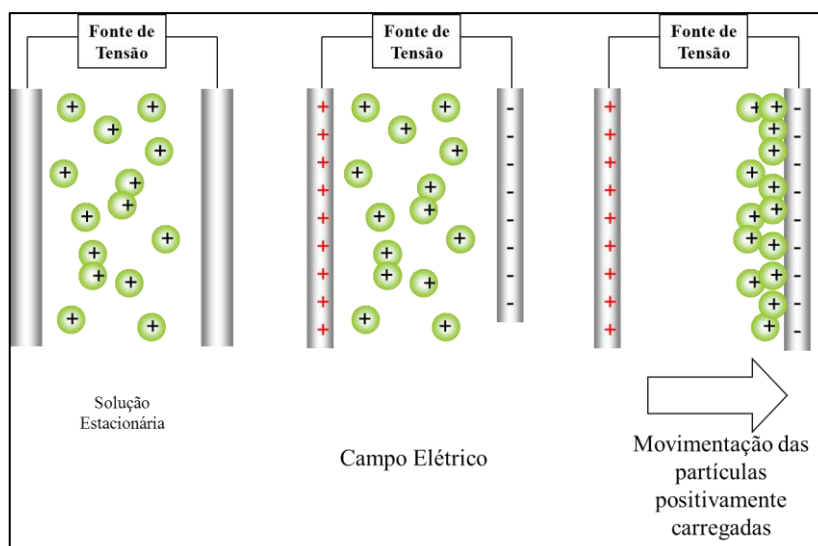


FIGURA 9 - ESQUEMA DE MIGRAÇÃO DAS PARTÍCULAS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ELETROFORESE

Eletrodos de ITO ($25 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) de área $0,35 \text{ cm}^{-2}$ foram modificados pela técnica de eletroforese, utilizando uma Fonte Minipa MPS-303D. Todas as amostras utilizadas por essa técnica foram sintetizadas a 35°C e na proporção mássica goma:anilina de 0,5:1 (GAC, GNF, GACDS1 e GNFDS1), sendo algumas amostras depositadas sobre o ITO imediatamente após a síntese e outras depositadas sobre o ITO após processo de diálise. Essas amostras não foram submetidas a nenhum processo de separação e posterior redispersão. O pH de todas as dispersões se mantiveram em torno de 2,0. Pode-se observar o esquema do procedimento na FIGURA 10.

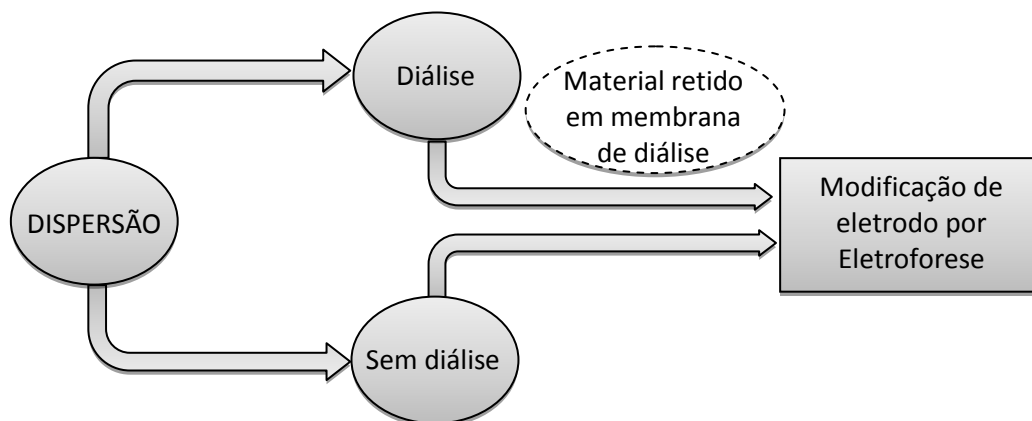


FIGURA 10 - ESQUEMA DAS AMOSTRAS QUE FORAM UTILIZADAS PARA MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS POR ELETROFORESE

O polo negativo da fonte foi conectado ao eletrodo ITO e o polo positivo ao eletrodo de aço. A distância entre os polos foi de 4 mm e o potencial aplicado foi de 1,5 V durante 30, 60 e 120 min.

Após a deposição por eletroforese os eletrodos modificados foram submetidos à caracterização por voltametria cíclica.

3.2.2.3.4 Caracterização eletroquímica por voltametria cíclica

Foram realizadas voltametrias cíclicas em solução das amostras obtidas sem serem submetidas a nenhum processo de separação e posterior redispersão.

Também foram realizadas voltametrias cíclicas para os eletrodos de ITO que foram modificados pela técnica de deposição por eletroforese.

Para as medidas de voltametria foi utilizado um Autolab PGSTAT30 interfaceado a um computador.

As voltametrias cíclicas foram realizadas utilizando cela de três eletrodos sendo usado placa de platina como contra eletrodo, $\text{Ag/AgCl}_{(\text{KCl Sat})}$ como referência, o eletrólito aquoso usado foi $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para as voltametrias em solução, e $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodos modificados por eletroforese. A janela de potencial utilizada foi de -0,1 V a 0,8 V a uma velocidade de varredura

de 50 mV s^{-1} para as voltametrias em solução. Para as medidas utilizando o ITO modificado por eletroforese a janela de potencial utilizada foi de $-0,2 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$ a uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE QUÍMICA, FÍSICO-QUÍMICA E ESTRUTURAL DOS POLISSACARÍDEOS DA GOMA ARÁBICA COMERCIAL, NATIVA E MODIFICADAS ESTRUTURALMENTE

4.1.1 Composição monossacarídica e teor proteico

A goma arábica comercial (GAC), a fração obtida a partir da extração aquosa da goma nativa (GNF), as frações modificadas quimicamente provenientes de goma arábica comercial (GACDS2, GACDS3, GACDS4 e GACDS5) e as frações modificadas quimicamente utilizando o método de degradação adaptado (apenas um ciclo, de tempo otimizado), proveniente da amostra GAC (GACDS1) e GNF (GNFDS1) foram analisadas quanto à sua composição monossacarídica e ao percentual de proteínas. Os resultados estão apresentados na TABELA 1.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO MONOSSACARÍDICA (%) E TEOR PROTEICO DAS DIFERENTES AMOSTRAS DE GOMA ARÁBICA

Amostra	Composição Monossacarídica (%)				Proteína ^b (%)
	Rha ^a (Rhamnose)	Ara ^a (Arabinose)	Gal ^a (Galactose)	Ácido Urônico ^a	
GAC	13	31	39	17 ± 0,7	3,6 ± 0,1
GACDS1	7	29	64	5,9 ± 0,2	7,9 ± 0,1
GACDS2	1	27	72	n.d	n.d
GACDS3	-	22	78	n.d	n.d
GACDS4	-	11	89	n.d	n.d
GACDS5	-	2	98	n.d	n.d
GNF	7	43	46	n.d	6,7 ± 0,9
GNFDS1	-	34	66	6,4 ± 0,2	15,8 ± 0,5

^a Percentual relativo de monossacarídeos. Análise realizada em GC-MS (coluna DB-225) após hidrólise ácida total (TFA 1 mol.L⁻¹, 8 h, 100 °C), redução e acetilação;

^{a,b} Dosado pelos métodos colorimétricos de Filisetti Cozzi e Carpita (1991) e Hartree (1972), respectivamente.

Observou-se que tanto a amostra GAC quanto a GNF apresentaram arabinose e galactose como constituintes monossacarídicos majoritários, além de unidades de ramnose e de ácidos urônicos. À medida que as amostras foram submetidas aos ciclos de degradação, as quantidades das unidades de ramnose e arabinose foram diminuindo e a quantidade de galactose aumentou. O aumento do teor também foi observado na dosagem de proteínas, visto que as amostras, após serem submetidas a procedimento de degradação, apresentaram maior teor proteico.

Isso mostra que possivelmente o processo de degradação ocorreu apenas nas unidades monossacarídicas e nos constituintes ácidos presente na estrutura das gomas, pois não foram observadas degradações nas unidades proteicas presentes nas amostras.

4.1.2 Determinação dos parâmetros físico-químicos

A massa molar ponderal média M_w , a massa molar numérica média M_n e ainda o grau de polidispersão M_w/M_n das amostras GAC, GNF e GACDS1 e GNFDSD1 foram determinados por cromatografia de exclusão por tamanhos (SEC). Os perfis de eluição para essas amostras estão mostrado nas FIGURAS 11.

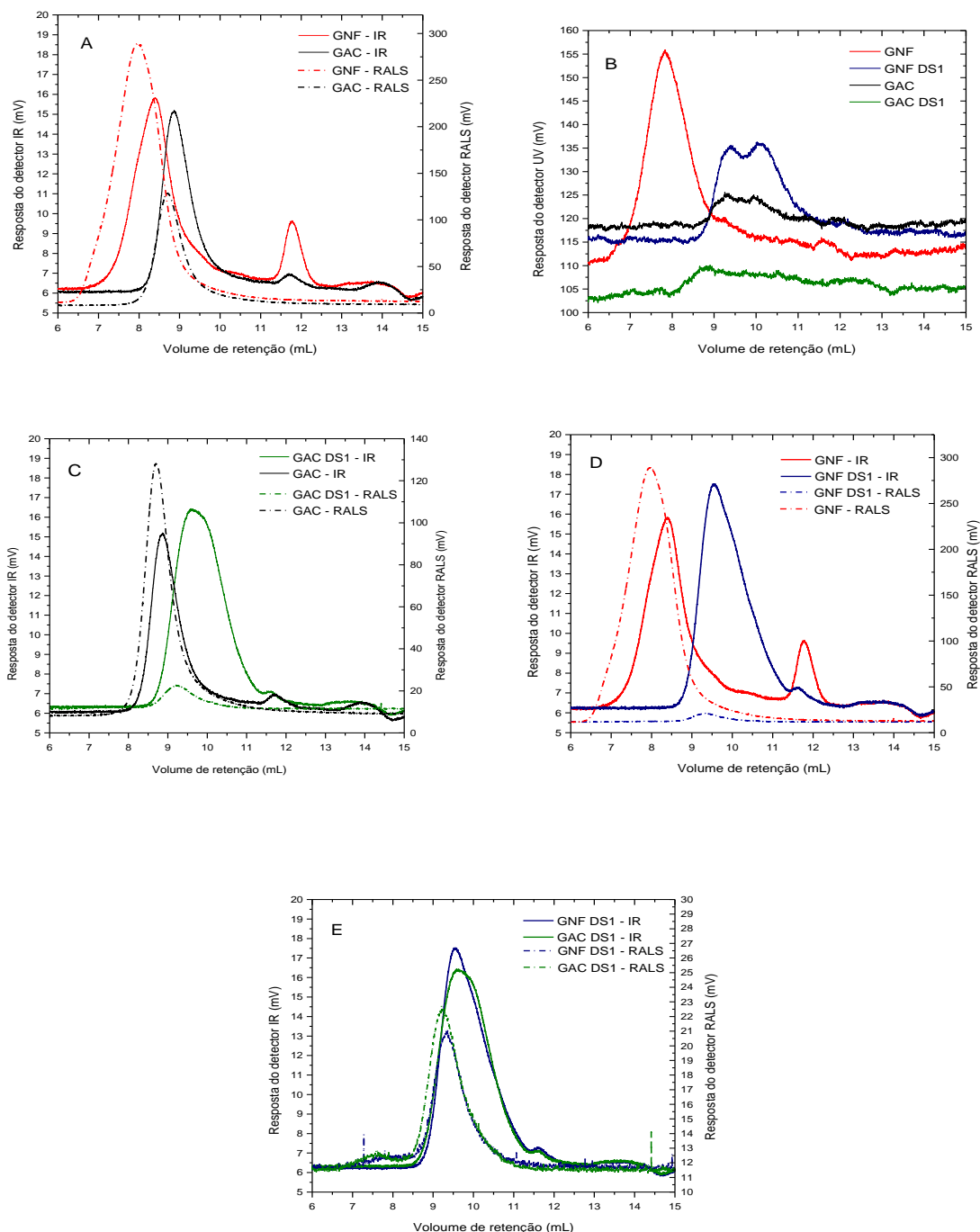


FIGURA 11 – (A, C, D e E): PERFIS CROMATOGRÁFICOS OBTIDOS POR SEC PELOS DETECTORES DE IR e RALS (ÍNDICE DE REFRAÇÃO E ESPALHAMENTO DE LUZ A ÂNGULO RETO); (B) PERFIL CROMATOGRÁFICO OBTIDOS PELO DETECTOR DE UV (ULTRA-VIOLETA, $\lambda=280$ nm).

Por SEC, observaram-se diferenças nas características moleculares ao se comparar as frações GAC e GNF FIGURA 11 (A), bem como as frações de partida com as respectivas degradadas FIGURA 11 (C) e 11 (D). Observou-se, na FIGURA 11 (A), que as amostras de partida, GAC e GNF, apresentaram

distribuição bimodal. No entanto, a GNF eluiu em menores volumes do que a GAC, indicando uma maior massa molar para essa amostra. A FIGURA 11 (B) mostra o perfil de eluição coletado pelo detector de UV ($\lambda = 280$ nm), que é usado para indicar a presença de proteínas nas amostras. As amostras GNF (original e degradada) apresentaram claramente a presença de proteínas, o mesmo não ocorrendo com as amostras GAC e GACDS1. As amostras apresentaram contribuição de duas populações diferentes, observado pelo detector de índice de refração (IR). Ao comparar as amostras originais com as suas respectivas frações degradadas FIGURAS 11 (C) e (D) observou-se que as amostras degradadas eluíram em um volume de retenção maior do que as frações originais, indicando uma diminuição na massa molar das amostras degradadas, ainda assim apresentando contribuição de duas populações distintas. Para todas as amostras (GAC, GNF, GACDS1 E GNFDSD1) o pico que eluiu com o menor volume de retenção é responsável pela principal contribuição de concentração da amostra. Ao comparar somente as amostras degradadas FIGURA 11 (E), observou-se que ambas eluem em uma mesmo intervalo de volume de retenção, indicando que os valores de massa molar de GACDS1 e GNFDSD1 são muito próximos.

Os resultados por SEC confirmam a modificação dos polissacarídeos após o procedimento de degradação.

Calculou-se através do *software* OmniSEC a massa molar ponderal média M_w , a massa molar numérica média M_n e ainda o grau de polidispersão M_w/M_n das amostras, através dos perfis cromatográficos obtidos por SEC, para isso utilizou-se o incremento de índice de refração ($dn/dc = 0,136$) obtido previamente. Esses dados estão apresentados na TABELA 2.

TABELA 2 - VALOR DE MASSA MOLAR PONDERAL MÉDIA M_w E GRAU DE POLIDISPERSÃO M_w/M_n DAS AMOSTRAS

AMOSTRA	M_w	M_w/M_n
GAC	931.700	1,71
GNF	1,819.000	1,91
GACDS1	39.139	1,82
GNFDSD1	30.755	1,51

Observou-se que as amostras GAC e GNF apresentaram valores de polidispersividade próximas. A amostra GNF apresentou um maior valor de M_w se

comparada a GAC apresentando também um maior grau de polidispersão. Esse valor de massa molar muito maior encontrado para a GNF é totalmente aceitável, pois as gomas variam de acordo com a espécie que as originam e também pela influência climática as quais são submetidas. Já as amostras após serem submetidas ao processo de degradação apresentaram uma relevante diminuição em sua massa molar.

4.1.3 Análise estrutural por ressonância magnética de carbono treze (RMN - ^{13}C)

Observaram-se semelhanças estruturais entre as frações GAC e GNF através das análises por RMN - ^{13}C , porém, a GAC (FIGURA 12) apresentou algumas diferenças em relação a GNF (FIGURA 13).

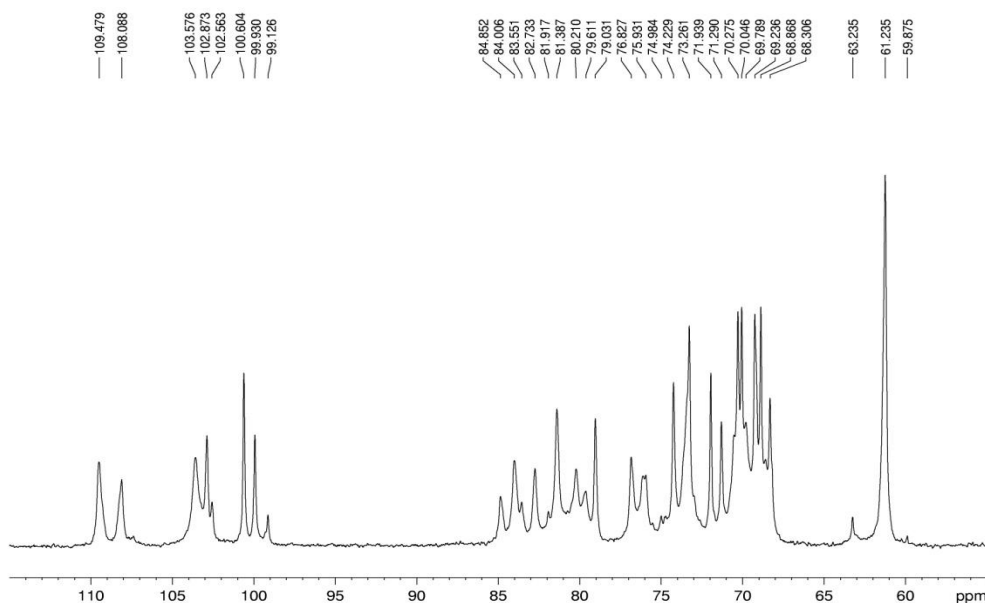


FIGURA 12 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GAC, SOLVENTE D_2O A 50°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)

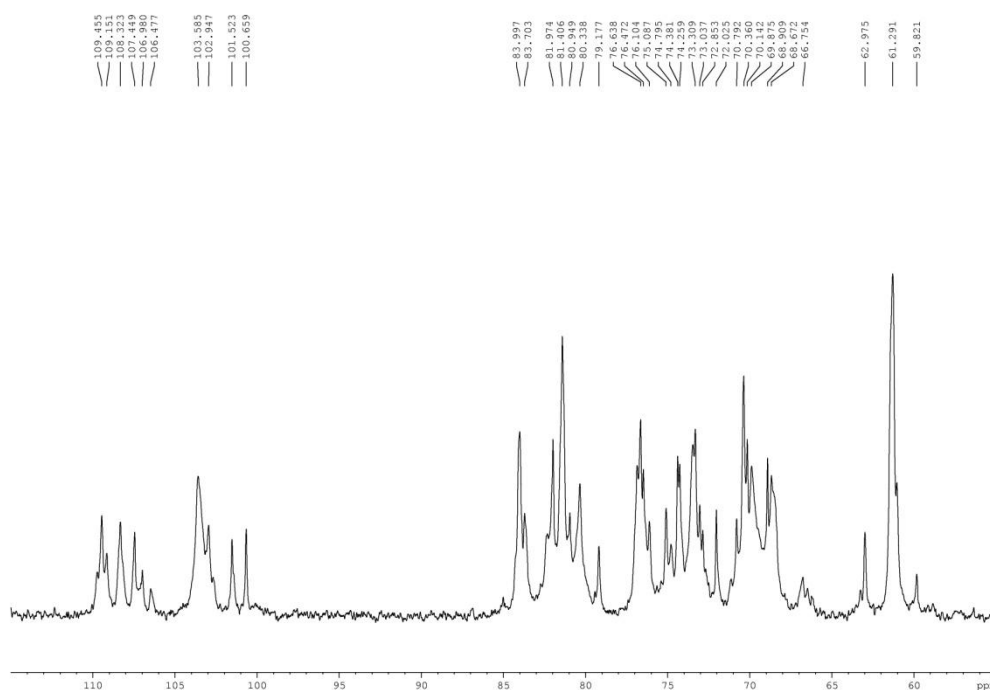


FIGURA 13 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GNF, SOLVENTE D_2O A 50°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)

A grande quantidade de sinais na região anomérica (δ 110,0 - 98,0) nos indica a alta complexidade estrutural das amostras. O espectro da GNF (FIGURA 13) quando comparado ao espectro da GAC (FIGURA 12) apresentou uma maior quantidade de sinais referentes às unidades de α -L-Araf (δ 109,5 - 106,4). Na GAC as unidades de α -L-Araf se apresentam como terminais não redutores e unidades 3-O-substituídas (TISCHER *et al.*, 2002). Os sinais adicionais no espectro de GNF (FIGURA 13) indicam que, nesta fração, tais unidades podem estar em outros ambientes químicos como, por exemplo, na forma 5-O-substituídas. Isso pode ser também sugerido pela presença do sinal em δ 66,8, atribuído ao C-5 substituído de unidades de α -L-Araf. Os sinais em δ 103,6 e δ 102,9 podem ser atribuídos ao C-1 de unidades de β -Galp e β -Glc pA, respectivamente (TISCHER *et al.*, 2002). O sinal em δ 174,9, que aparece apenas no espectro da GAC (FIGURA 12), corresponde ao grupamento $-\text{CO}_2\text{H}$ de unidades de ácido urônico e o sinal em δ 59,8, evidente apenas no espectro da GNF (FIGURA 13) é característico de grupamentos $-\text{OCH}_3$, o que sugere a presença de unidades de 4-OMe-Glc pA na estrutura de GNF. O sinal em δ 61,2

foi atribuído ao C-6 não substituído das unidades de Galp e C-5 não substituído de unidades de α -L-Araf (SIMAS *et al.*, 2008; TISCHER *et al.*, 2002).

Foram obtidos espectros de RMN - ^{13}C das amostras sujeitas à degradação controlada de Smith FIGURAS 14 - 17, para verificar as modificações estruturais ocorridas. Dentre as amostras modificadas pelo método inicial, foram caracterizadas por RMN - ^{13}C as amostras GACDS2 a GACDS5. A amostra GACDS foi caracterizada apenas por cromatografia de camada delgada CCD, pois não se esperava modificações significativas após o primeiro ciclo de degradação.

Quanto às amostras modificadas estruturalmente pelo método adaptado (apenas um ciclo, de tempo otimizado) foram caracterizadas as amostras GACDS1 e GNFDs1, FIGURAS 18 e 19 respectivamente.

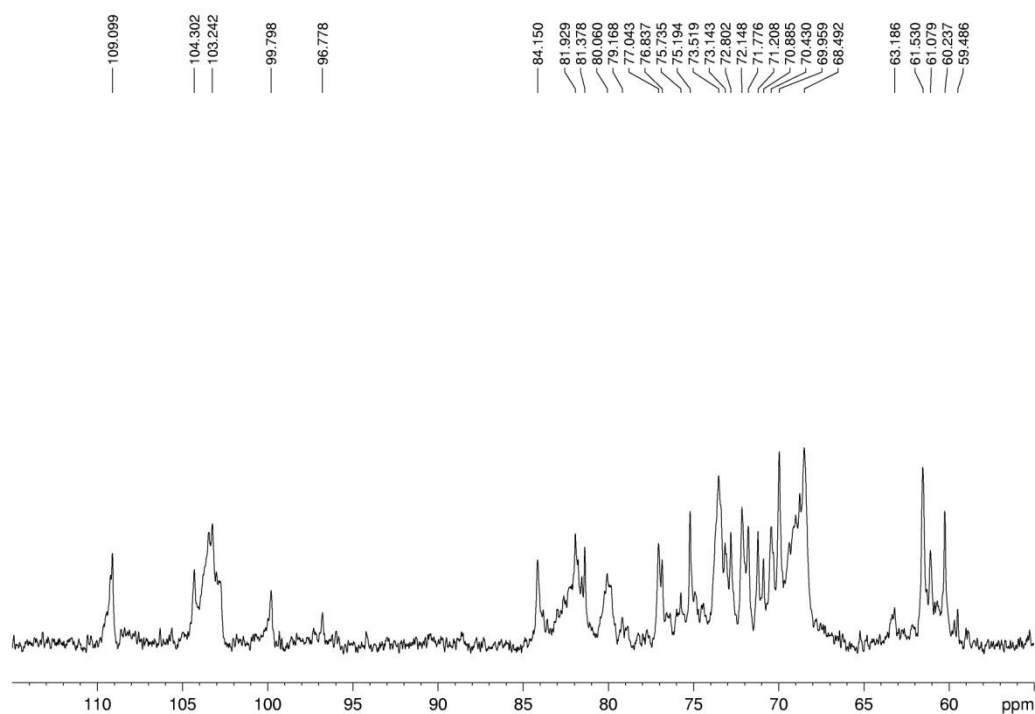


FIGURA 14 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GACDS2 (MODIFICADA COM 2 CICLOS DE DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE SMITH) SOLVENTE D_2O A 70°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)

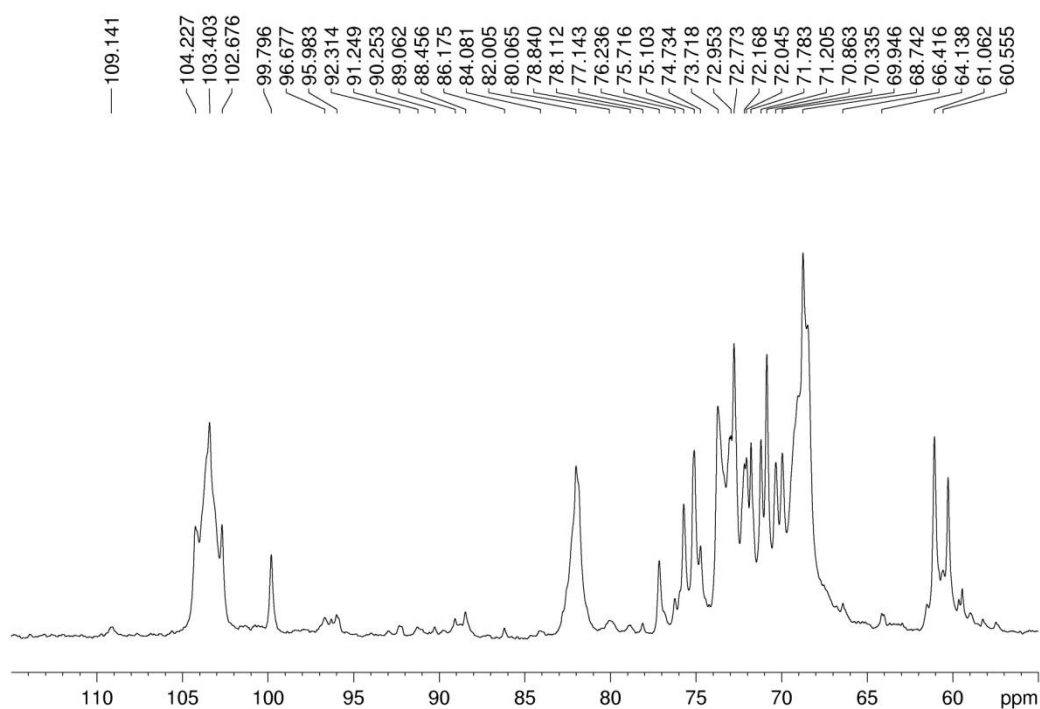


FIGURA 15 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GACDS3 (MODIFICADA COM 3 CICLOS DE DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE SMITH) SOLVENTE D_2O A 70°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)

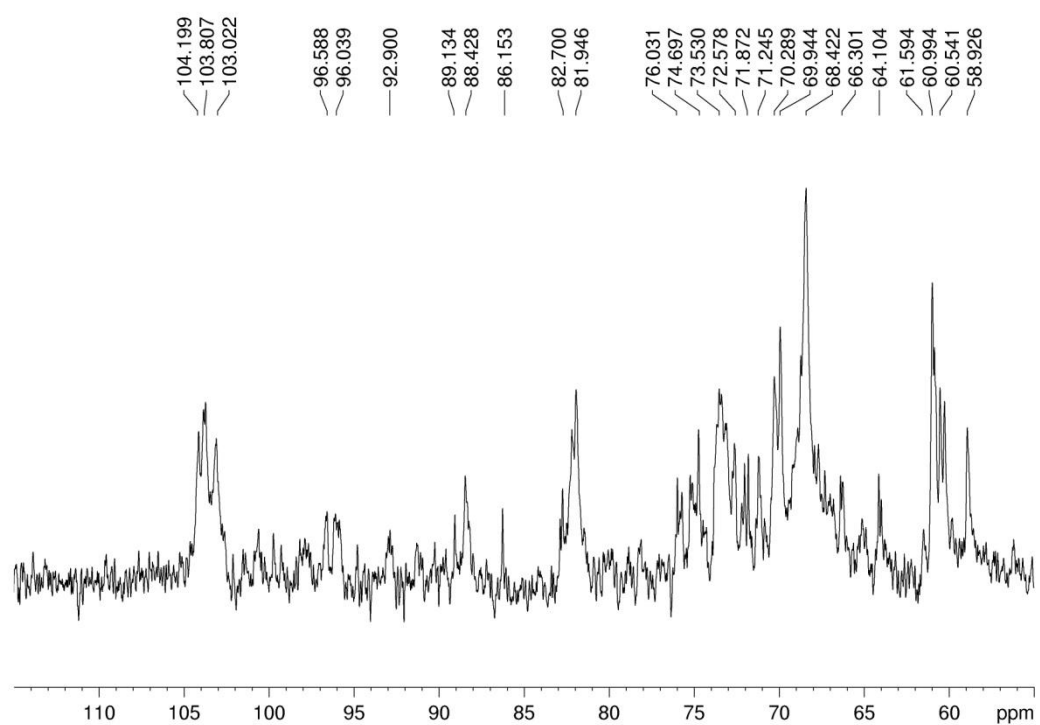


FIGURA 16 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GACDS4 (MODIFICADA COM 4 CICLO DE DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE SMITH) SOLVENTE D_2O A 70°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)

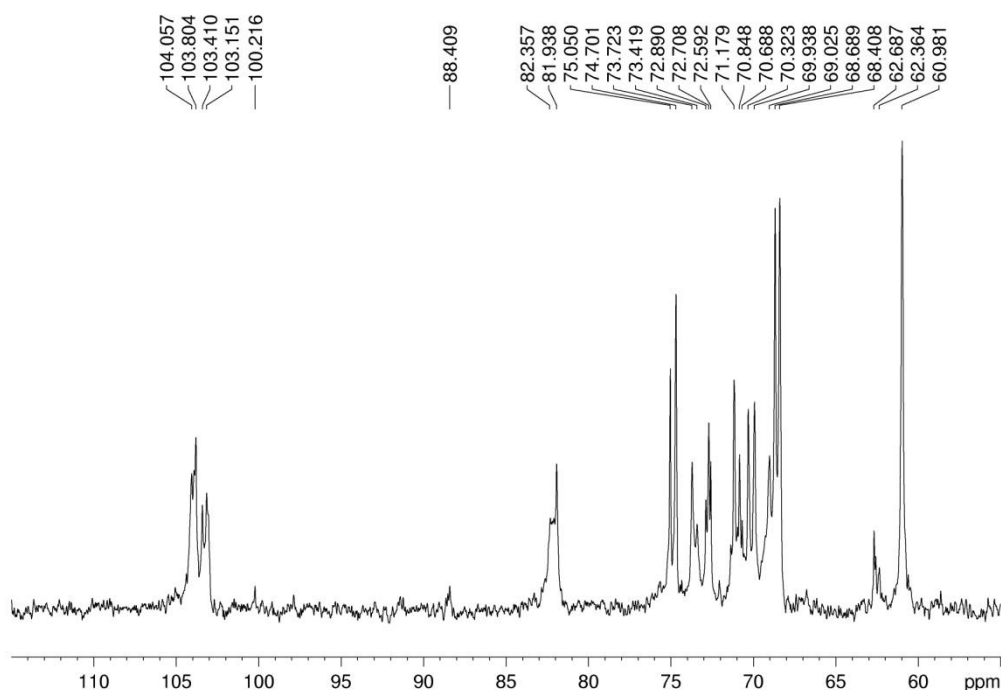


FIGURA 17 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GACDS5 (MODIFICADA COM 5 CICLOS DE DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE SMITH) SOLVENTE D_2O A 70°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)

Observou-se, ao acompanhar-se os cinco ciclos de degradação amostras GACDS2, GACDS3, GACDS4 e GACDS5 (FIGURAS 14 - 17), uma ausência dos sinais anoméricos referentes às unidades de $\beta\text{-Glc}p\text{A}$ (δ 102,9), $\alpha\text{-Rhap}$ (δ 100,6) e $\alpha\text{-Araf}$ (δ 109,5 - 106,4) e a permanência dos sinais entre δ 103,0 – 104,0, referentes ao C-1 das unidades de $\beta\text{-Gal}p$, deslocamentos na região de $\sim \delta$ 104 são mantidos ao longo das frações, mas a quantidade desses sinais vão diminuindo devido ao fato de estarem presente em menos ambientes químicos.

Foram obtidos espectros de RMN - ^{13}C das amostras que foram submetidas ao procedimento de degradação pelo segundo método utilizado descrito na seção 3.2.2.1.1 apresentados nas FIGURAS 18 e 19.

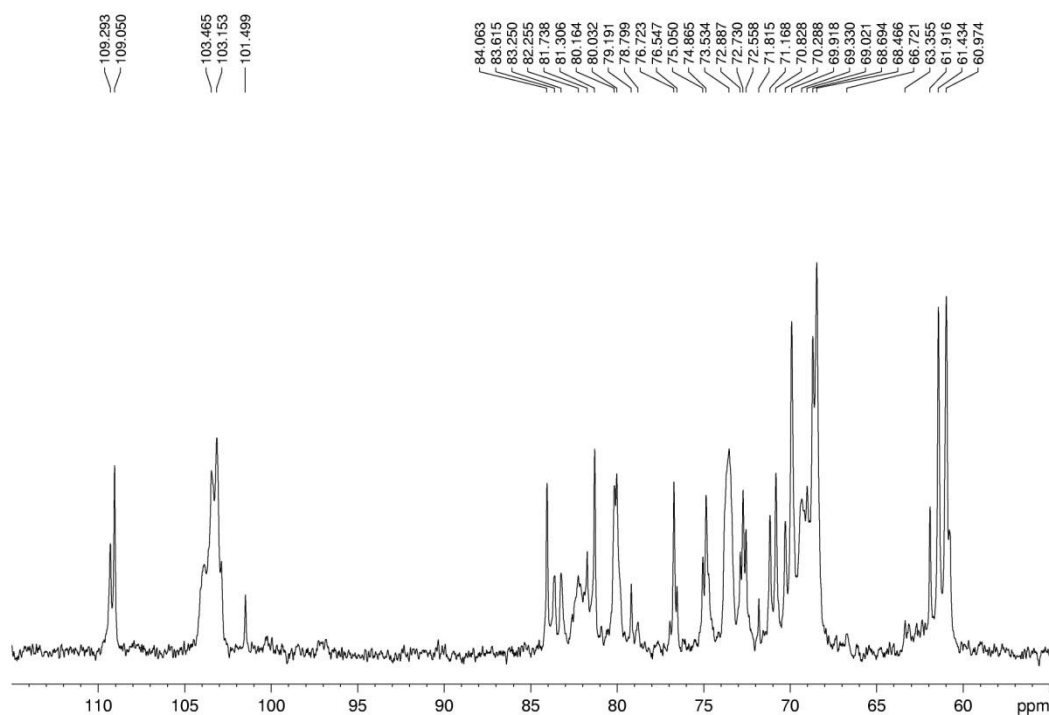


FIGURA 18 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GACDS1 (MODIFICADA COM 1 CICLO DE DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE SMITH – SEGUNDA METODOLOGIA UTILIZADA) SOLVENTE D_2O A 70°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)

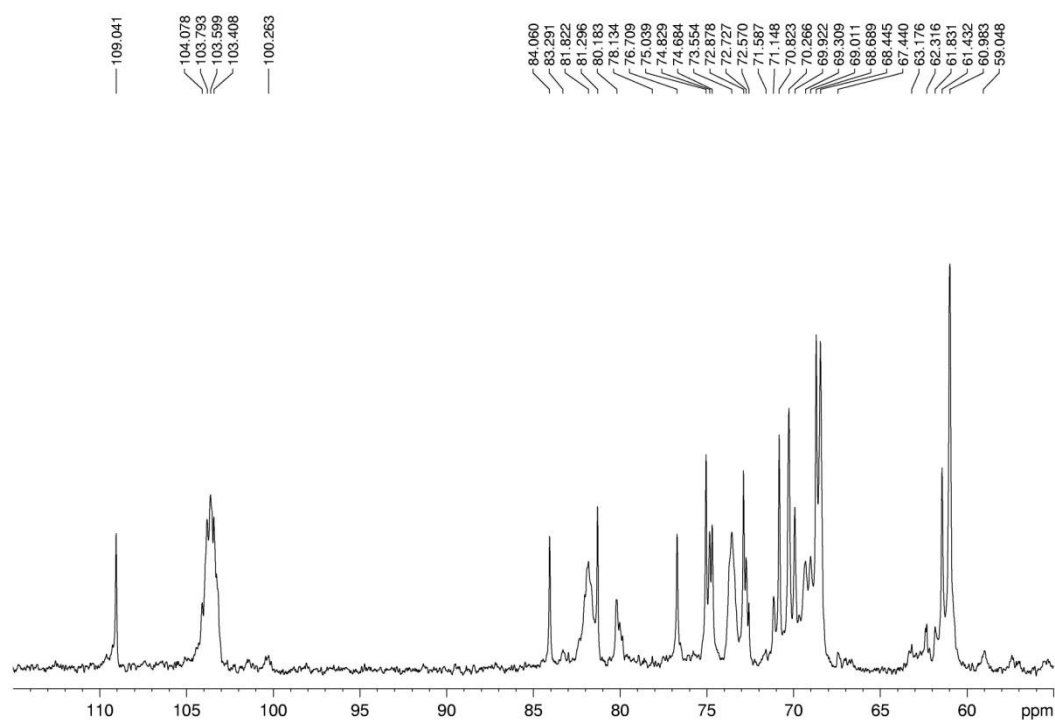


FIGURA 19 - ESPECTRO DE RMN - ^{13}C DA AMOSTRA GNFDs1 (MODIFICADA COM 1 CICLO DE DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE SMITH –METODOLOGIA ADAPTADA) EM SOLVENTE D_2O A 70°C . VALORES NUMÉRICOS EM δ (ppm)

Comparando-se o espectro de GAC (FIGURA 12) com a sua amostra degradada com apenas um ciclo de degradação pelo método adaptado GACDS1 (FIGURA 18), e o espectro da amostra GNF (FIGURA 13) com a GNFDSD1 (FIGURA 19), observou-se que todas as unidades monossacarídicas presentes nas amostras originais, β -Galp, α -Rhap e α -Araf ainda estão presentes nos espectros das amostras degradadas GACDS1 e GNFDSD1. Esse fato justifica-se pois um ciclo de degradação foi suficiente apenas para diminuição na quantidade das unidades monossacarídicas de α -Rhap e α -Araf presentes nas amostras, e não a eliminação total dessas unidades.

4.2 ACOMPANHAMENTO DA SÍNTESE QUÍMICA DA GOMA-PANI POR UV-vis

As sínteses de GOMA-PANI (GAC, GNF, GACDS1 E GNFDSD1) foram acompanhadas por espectroscopia UV-vis. Tanto pela síntese inicial, quanto pela síntese adaptada, os perfis de UV durante a síntese mostraram o mesmo comportamento para todas as amostras. Podemos observar na FIGURA 20 o perfil de absorção da síntese química de PANI, realizada a 35°C, na presença de GNF, na proporção de 0,5:1 (goma:anilina) (m/m). Todas as outras sínteses apresentaram comportamento semelhante ao da FIGURA 20.

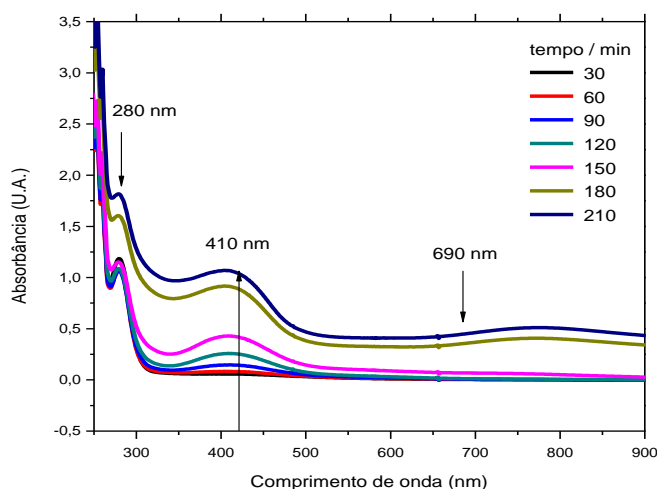


FIGURA 20 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO DURANTE A SÍNTESE DA BLENDA GNF-PANI NA PROPORÇÃO 0,5:1 A 35 °C AO LONGO DOS TEMPOS DE SÍNTESE

Para todas as amostras foi observado um aumento gradativo da banda na região em 410 nm, região essa que é característica da transição polaron para π^* da polianilina. Observaram-se, também, transições em comprimentos de onda em 280 nm relacionados às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel benzênico. Dessa forma, pode-se dizer que a polianilina obtida formando a blenda apresenta-se na forma condutora (AMARNATH *et al.*, 2008). Os espectros mostram que durante a síntese a absorbância em 690 nm aumentou, correspondente à transição eletrônica de anéis quinóides característico da PANI base esmeraldina de coloração azul.

O mesmo comportamento foi observado para as demais sínteses em diferentes temperaturas e em diferentes proporções de goma:anilina, tendo sido observados comportamentos equivalentes e reprodutíveis, ou seja, um pico em 410 nm que aumenta gradativamente com o decorrer da síntese, o qual foi utilizado para acompanhar a formação do polímero em todas as sínteses de descritas neste trabalho.

Foram realizadas simulações das sínteses químicas, empregando cada material isoladamente: anilina e goma arábica (FIGURA 21) para obterem-se bandas de absorção características de cada material, e assim poder relacionar com as bandas de absorção da blenda GOMA-PANI formada.

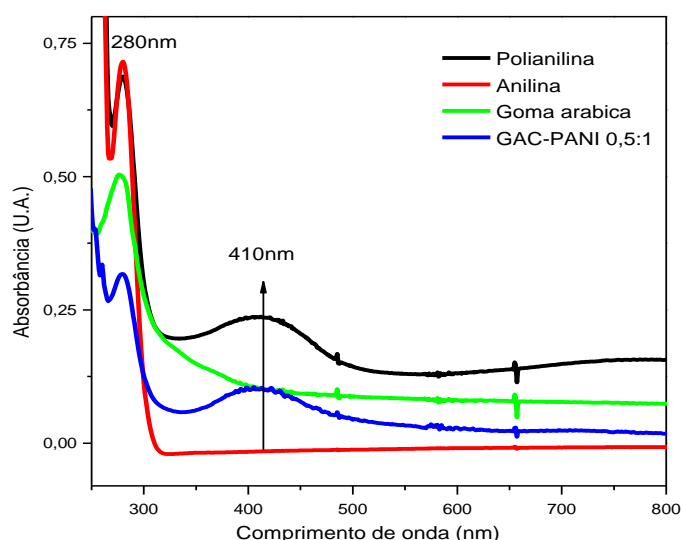


FIGURA 21 – ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO MONÔMERO ANILINA, DA POLIANILINA, DA GOMA ARÁBICA E DA GOMA-PANI (0,5:1). SÍNTESE REALIZADA A 35 °C.

Esse espectro evidencia exatamente bandas de absorção em 410 e 280 nm para polianilina. O monômero anilina e a goma arábica apresentaram uma banda de absorção em 280 nm, com intensidade ligeiramente maior para a anilina. A GOMA-PANI (0,5:1) apresenta sobreposições em 280 nm referentes à goma e transições de anel benzênico do polímero e absorção em 410 nm.

Estas observações demonstram que a síntese de polianilina estabilizada com goma arábica foi bem sucedida e que a banda em 410 nm é referente à formação do polímero condutor.

4.3 ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)

O pó obtido através da precipitação do material utilizando acetona foi redisperso em água e resultou numa dispersão com pH 3,0. Esta dispersão foi caracterizada quanto ao tamanho de partículas e sua distribuição de tamanhos através de experimento de DLS, apresentado na FIGURA 22 (A) e (B).

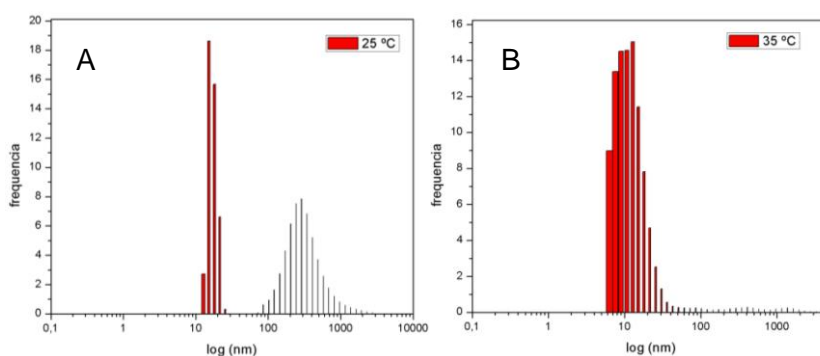


FIGURA 22 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DO MATERIAL SINTETIZADO GAC-PANI (A) 25°C E (B) 35°C NA PROPORÇÃO DE 0,5:1 (GOMA:ANILINA) E POSTERIORMENTE REDISPERSO

Conforme é possível observar nas FIGURAS 22 (A) e 22 (B) para amostras de GAC-PANI, a temperatura de síntese afeta claramente o perfil de tamanhos e distribuição de tamanhos das partículas das blendas concordando

com (STEJSKAL *et al.*, 2010), que em polymerizações em temperaturas mais baixas apresentam uma maior massa molar média, já que o processo de polymerização ocorre mais lentamente, pois o período para que se inicie a polymerização é maior para temperaturas menores.

O aumento da temperatura deslocou a distribuição de tamanhos para valores menores e reduziu a polidispersão. Este resultado evidencia a importância do controle da temperatura durante a síntese.

A escolha das melhores condições de síntese foi feita a partir dos estudos iniciais (35°C e proporção mássica goma:anilina 0,5:1). As dispersões contendo as blendas sintetizadas nestas condições foram analisadas por DLS FIGURAS 23 (A) – (H). As dispersões, obtidas logo após a síntese das blendas, foram analisadas em duas condições: submetidas ao procedimento de diálise e não dialisadas. Não foi realizado nesta etapa nenhum procedimento de separação e posterior redispersão.

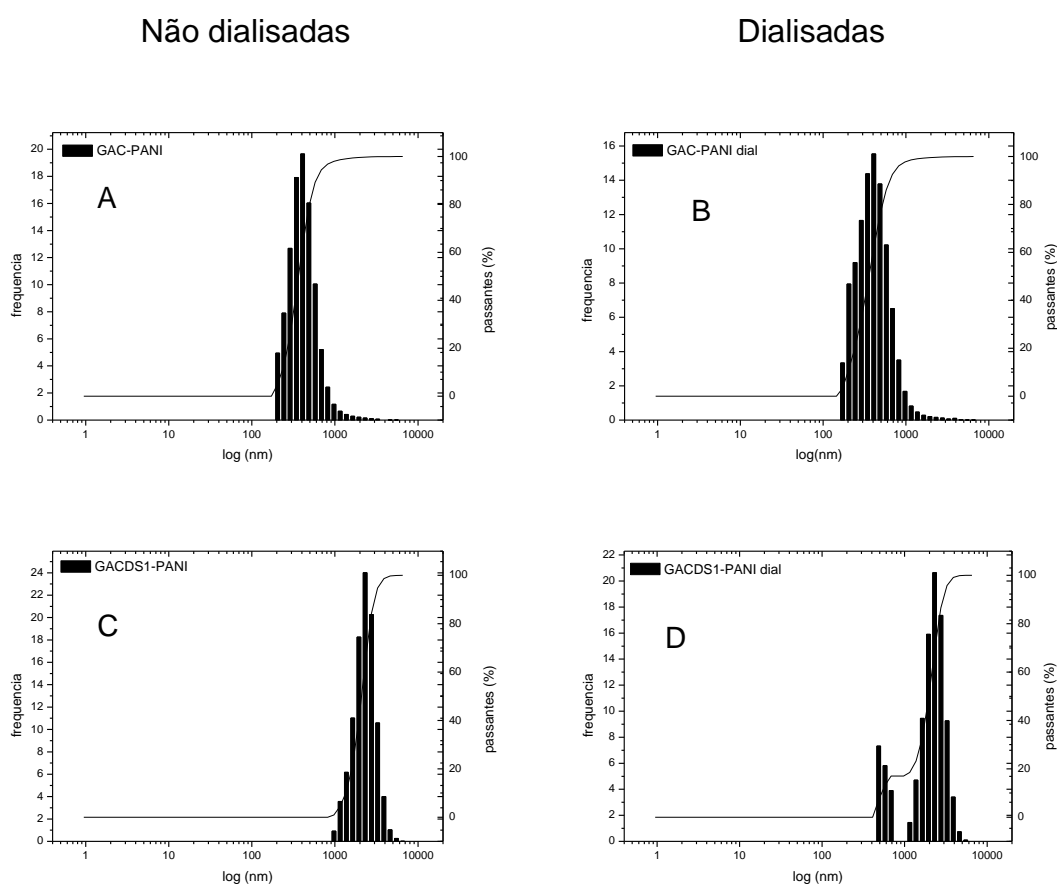


FIGURA 23 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS (A) - (GAC-PANI 35°C 0,5:1), (B) - (GAC-PANI 35°C 0,5:1 DIALISADA), (C) – (GACDS1-PANI 35°C 0,5:1), (D) - (GACDS1-PANI 35°C 0,5:1 DIALISADA)

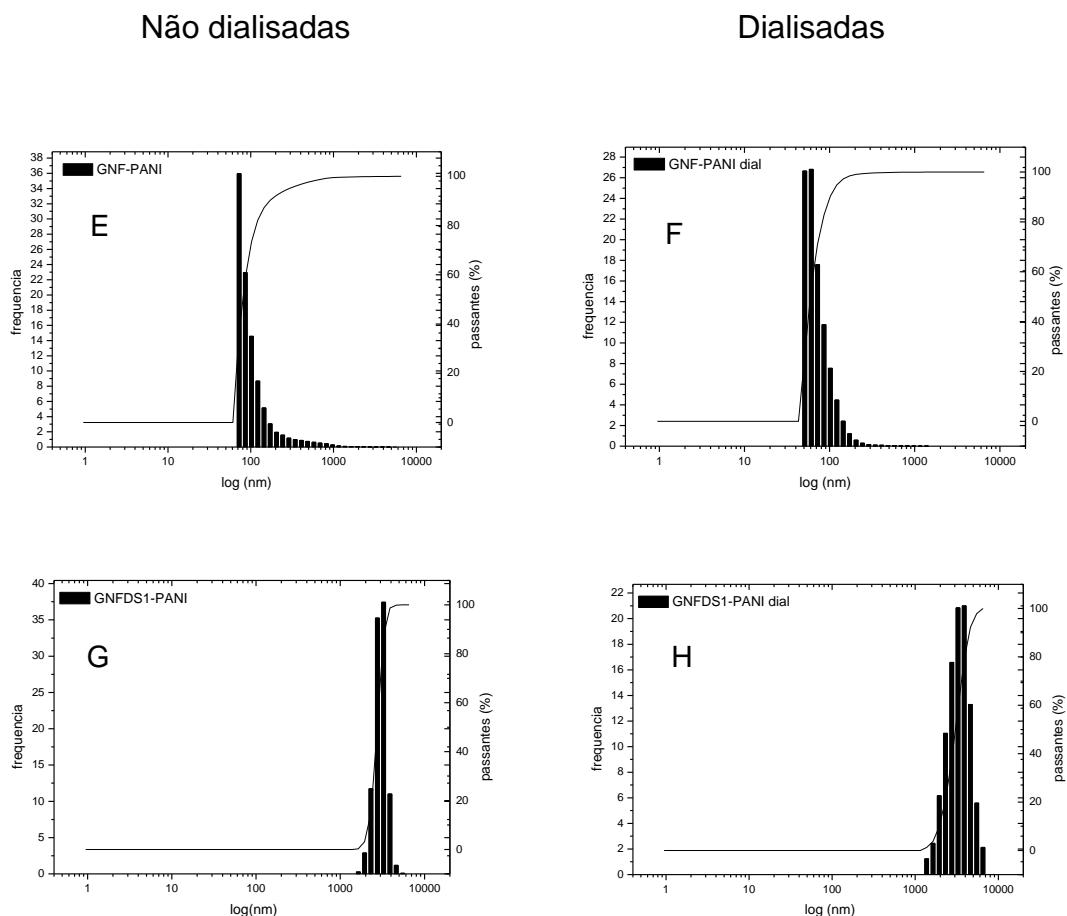


FIGURA 23 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS (E) - (GNF-PANI 35°C 0,5:1), (F) - (GNF-PANI 35°C 0,5:1 DIALISADA), (G) - (GNFD1-PANI 35°C 0,5:1), (H) - (GNFD1-PANI 35°C 0,5:1 DIALISADA)

As blendas apresentaram perfis de distribuição de tamanhos muito semelhantes, não tendo sido observadas mudanças ao se comparar as dispersões dialisadas com as não dialisadas FIGURAS 23 (A) e (B), (E) e (F), (G) e (H), com exceção das amostras GACDS1-PANI FIGURA 23 (C) se comparada a GACDS1-PANI dial FIGURA 23 (D), a qual apresentou após a diálise, um perfil de distribuição de tamanhos com duas populações distintas.

Na TABELA 3 estão apresentados os valores de diâmetro médio (D) e polidispersão (PD) das amostras de GOMA-PANI sintetizadas.

TABELA 3 – VALORES DE DIÂMETRO MÉDIO (D) E POLIDISPERSÃO (PD) DAS AMOSTRAS ANALISADAS PELA TÉCNICA DLS

AMOSTRA	D (nm)	PD
GAC-PANI	364	0,26
GAC-PANI dial	357	0,33
GACDS1-PANI	2.094	1,23
GACDS1-PANI dial	2.124	1,16
	507	0,17
GNF-PANI	79	0,06
GNF-PANI dial	59	0,03
GNFDS1-PANI	2.748	0,87
GNFDS1-PANI dial	3.060	1,94

Comparando-se as blendas formadas a partir das amostras de partida, GAC-PANI e GNF-PANI, observou-se a contribuição de apenas uma população para cada amostra, com um diâmetro médio de 364 nm para a GAC-PANI e 79 nm para a GNF-PANI, as duas amostras apresentaram uma polidispersão baixa: 0,26 para a GAC-PANI e 0,06 para a amostra de GNF-PANI.

Ao comparar-se a amostra GAC-PANI com a sua respectiva amostra a qual foi submetida à diálise, GAC-PANI dial, observou-se uma pequena redução na distribuição de tamanhos passando para 357 nm, porém houve um aumento na polidispersão para 0,33. Para as amostras GNF-PANI comparando com GNF-PANI dial foi observado uma diminuição no tamanho médio das partículas para 59 nm a sua polidispersão reduziu à metade, passando para 0,03.

Para as blendas formadas a partir das amostras que passaram pelo processo de degradação controlada de Smith, GACDS1-PANI e GNFDS1-PANI, observou-se apenas a contribuição de uma população, com 2.094 nm para GACDS1-PANI com uma polidispersão de 1,23, e para a amostra GNFDS1-PANI o valor da distribuição de tamanhos foi de 2.748 nm apresentando uma polidispersão de 0,87.

As amostras GACDS1-PANI dial e GNFDS1-PANI dial apresentaram um aumento na distribuição de tamanhos após terem sido submetidas ao processo de diálise, e a amostra GACDS1-PANI dial apresentou a contribuição de duas populações distintas, a primeira com uma distribuição de tamanhos de 2.124 nm e

uma polidispersão de 1,16 e a segunda população com 507 nm e 0,17 de polidispersão, e a amostra GNFD1-PANI dial com 3.060 nm e a polidispersão de 1,94.

Estes resultados indicam que ocorreu a aglomeração das partículas de PANI quando a síntese ocorreu na presença das gomas degradadas.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as amostras que não passaram por nenhum processo de separação e posterior redispersão, e que foram submetidas ao processo de diálise: GAC-PANI dial FIGURA 24 (A), GACDS1-PANI dial FIGURA 24 (C), GNF-PANI dial FIGURA 24 (E) e GNFD1-PANI dial FIGURA 24 (G). Essas imagens foram realizadas a fim de obter informações sobre a forma das blendas de GOMA-PANI.

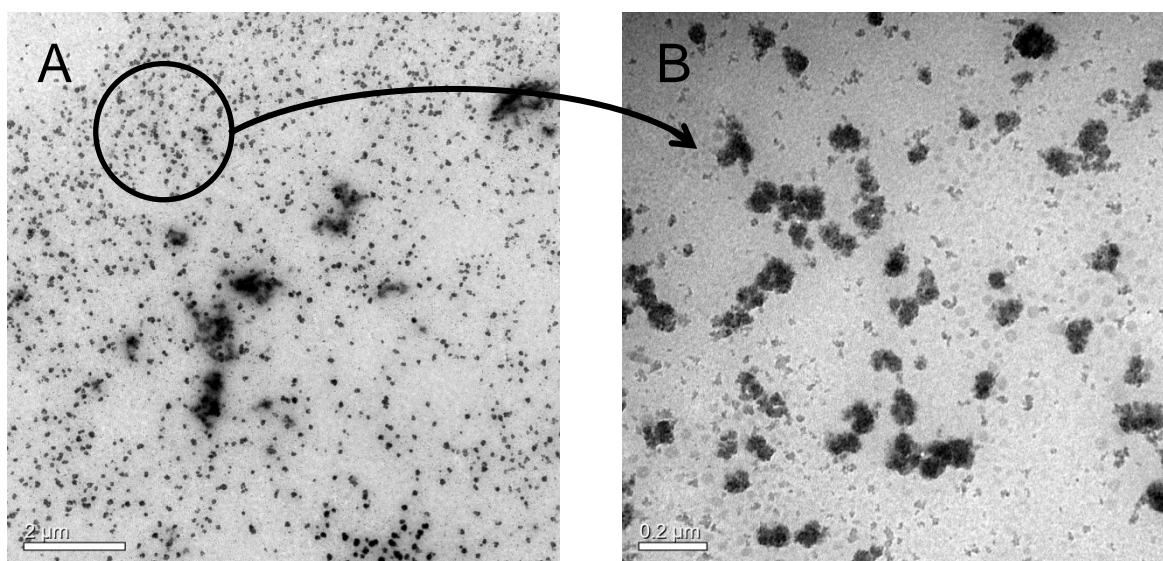


FIGURA 24 – IMAGENS OBTIDAS POR MET: (A) GAC-PANI dial; (B) AMPLIAÇÃO DOS MATERIAIS DE MENOR TAMANHO DA FIGURA (A)

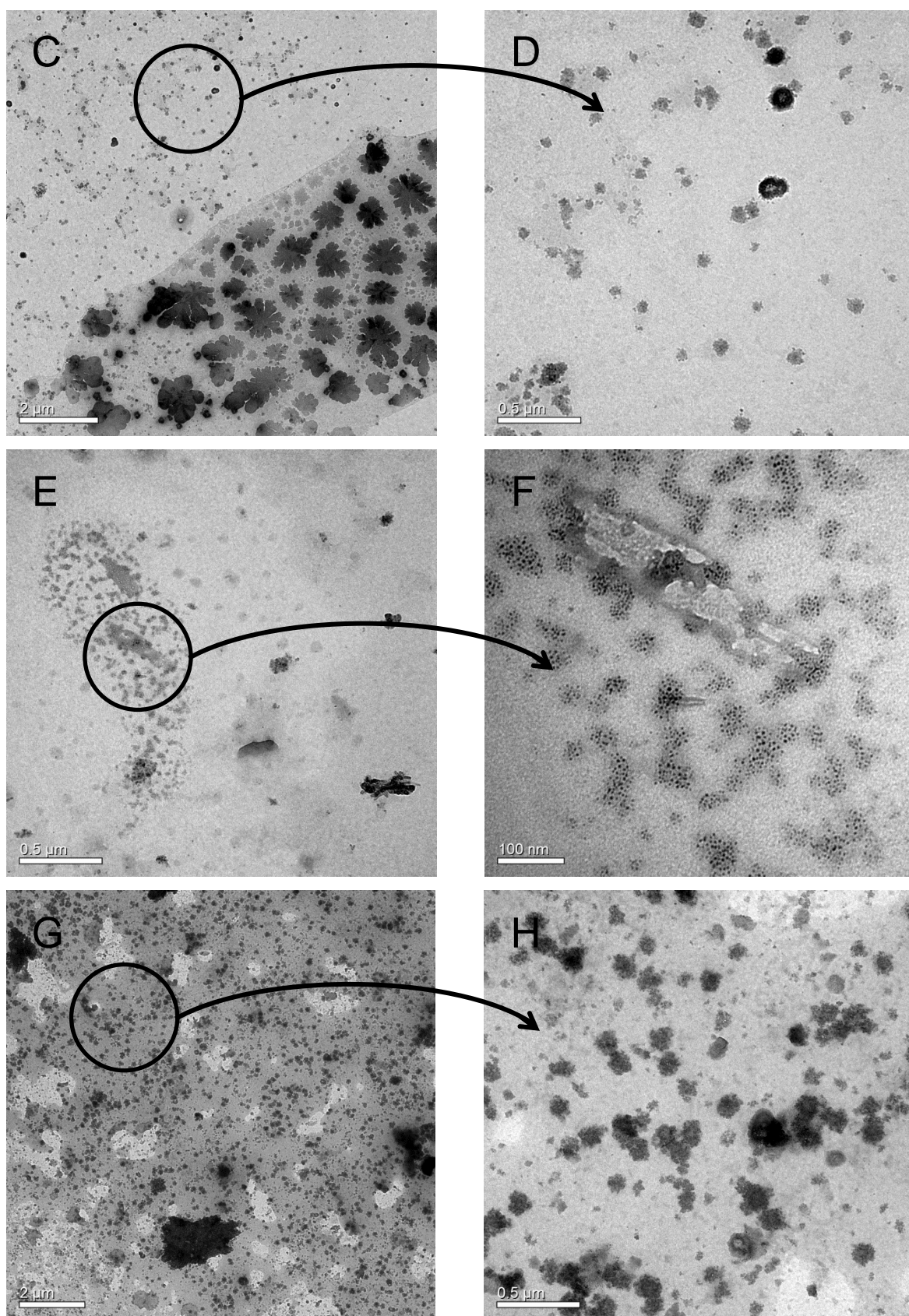


FIGURA 24 – IMAGENS OBTIDAS POR MET: (C) GACDS1-PANI dial; (D) AMPLIAÇÃO DOS MATERIAIS DE MENOR TAMANHO DA FIGURA (C); (E) GNF-PANI dial; (F) AMPLIAÇÃO DOS MATERIAIS DE MENOR TAMANHO DA FIGURA (E); (G) GNFDS1-PANI dial; (H) AMPLIAÇÃO DOS MATERIAIS DE MENOR TAMANHO DA FIGURA (G)

Pelas imagens obtidas de MET observou-se que as amostras apresentam uma estrutura similar a esferas, porém essas estruturas não são esferas perfeitas nem homogêneas, pois apresentam variação quanto ao tamanho. Em uma mesma área de observação encontrou-se objetos de menor tamanho e de tamanho maior. Acredita-se que esses materiais formados de maior tamanho possam ser agregados dos materiais de tamanho menor.

Observando a FIGURA 24 (B) - GAC-PANI dial (ampliação da imagem da mesma amostra, FIGURA 24 (A)) concluiu-se que as partículas tem um diâmetro médio de 88 nm, valor muito próximo ao da blenda da FIGURA 24 (D) - GACDS1-PANI dial (ampliação da imagem da mesma amostra, FIGURA 24 (C)), cujo diâmetro médio das blendas ficou em torno de 89 nm. Na FIGURA 24 (C) podemos observar que os materiais de maior tamanho formam aglomerados que apresentam uma estrutura similar a estrutura de flor, essas estruturas apresentaram um diâmetro médio de 953,0 nm.

Para as amostras da FIGURA 24 (F) - GNF-PANI dial (ampliação da imagem da mesma amostra, FIGURA 24 (E)), o valor de diâmetro médio medido foi de 26 nm e para a FIGURA 24 (H) - GNFDSD1-PANI dial (ampliação da imagem da mesma amostra FIGURA 24 (G)), o diâmetro médio medido foi bem maior, 118 nm.

Esses valores de diâmetro médio encontrados nas imagens de MET se mostram discordantes dos valores encontrados por DLS. No entanto, os resultados concordam quanto à ordem relativa dos tamanhos. Comparando as amostras GAC-PANI dial e a amostra GACDS1-PANI dial apresentaram um valor de diâmetro médio aproximado, GAC-PANI dial (364 nm para o DLS e 88 nm para o MET) a amostra GACDS1-PANI dial apresentou (507 nm para o DLS e 89 nm para o MET). As amostras GNF-PANI dial apresentaram o menor valor de diâmetro médio tanto no DLS quanto no MET comparativamente com outras amostras (59 nm no DLS e 26 nm para o MET) já a amostra GNFDSD1-PANI dial apresentou o maior valor de diâmetro médio tanto nas medidas de DLS quanto nas imagens de MET (3.060 nm para o DLS e 118 nm para o MET). Portanto os valores encontrados nas imagens de MET foram todos menores do que os valores encontrados por DLS.

Isso provavelmente porque as blendas formadas a partir de PANI e goma interagem de maneira diferente quando em solução (DLS) do que quando sólidas (MET).

Quando em solução no caso das análises por (DLS) as amostras podem ter apresentado um valor de diâmetro médio bem maior do que nas análises por MET porque as partículas podem estar altamente hidratadas pela presença da goma arábica. Outra hipótese é que, nas análises de DLS as soluções estavam em uma concentração muito maior do que nas amostras preparadas para MET (as quais foram diluídas 10X), isso favorece a formação de agregados em solução tendo em vista que ocorre a decantação de partículas quando a solução é deixada em repouso por algum tempo, indicando a presença de partículas de maior tamanho. Outra evidência experimental válida de ser citada é que mediante o processo de separação por centrifugação (descrito na parte experimental), o sobrenadante ainda permanece com uma coloração verde claro, indicando a presença de partículas menores em solução as quais não são precipitadas junto com as partículas de tamanho maior.

No MET, observaram-se as partículas menores, pois a diluição foi realizada até obter-se uma dispersão verde clara. Ainda assim observou-se que as partículas são agregados de outras partículas bem menores que estão presentes em todas as imagens como pode ser observado na FIGURA 24 (F) (pontos mais escuros). Estas partículas podem ser atribuídas à PANI e seu tamanho médio foi de 4,0 nm. Pode-se observar que o tamanho total das partículas variou em função do número de agregação das partículas menores e do percentual volumétrico da goma presente na blenda, ou seja, da quantidade dessas partículas menores que se associam para formar as partículas maiores.

Portanto, pelas imagens de MET, acredita-se que as partículas sejam formadas pela goma envolvendo a PANI (coloração mais clara e mais escura, respectivamente).

Nas blendas sintetizadas a partir das gomas degradadas, aparentemente a aglomeração da PANI é responsável pelo tamanho maior dos agregados.

4.5 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS BLENDS GAC-PANI E GNF-PANI POR VOLTAMETRIA CÍCLICA ATRAVÉS DA MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS PELA TÉCNICA DE LBL

Foram realizadas voltametrias cíclicas com o eletrodo modificado pela técnica de (*layer-by-layer*) LBL utilizando as amostras GAC e GNF sintetizadas em diferentes temperaturas, diferentes proporções e métodos de separação, conforme explicado na seção 3.2.1.5 (Experimentos iniciais), FIGURA 6. Testes iniciais comprovaram que todas as amostras (diferentes temperaturas e diferentes proporções) apresentaram eletroatividade, no entanto, a blenda que apresentou melhor resposta eletroquímica foi aquela formada a partir da síntese a 35°C e na proporção de 0,5:1 (goma:anilina m/m), pois apresentou maior densidade de corrente, tanto para os processos de oxidação quanto de redução. Pode-se observar nas FIGURAS 25 (A), (B), (C) e (D) a comparação entre as amostras que foram submetidas à dialise FIGURAS 25 (B) e (D) e as que não foram dialisadas FIGURAS 25 (A) e (C), sintetizadas nas condições mencionadas acima.

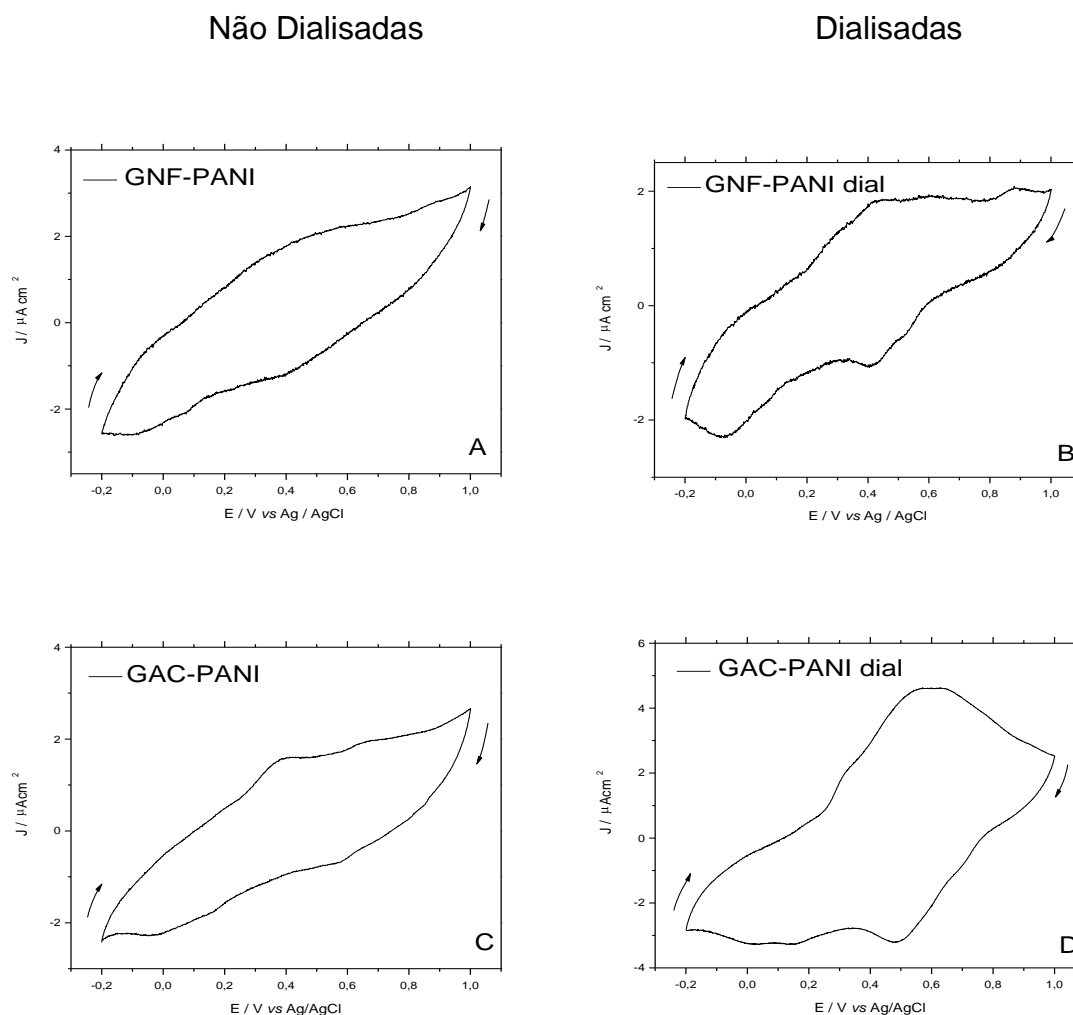


FIGURA 25 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS A PARTIR DA DEPOSIÇÃO POR LBL (A) - GNF-PANI; (B) - GNF-PANI DIALISADA; (C) GAC-PANI; (D) GAC-PANI DIALISADA; SINTETIZADAS A 35 °C EM, 0,5:1 (GOMA-ANILINA), À 2 mg.mL⁻¹ EM H₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ A E PSS 6,5 mg mL⁻¹ FORMANDO CINCO BICAMADAS SOBRE ITO COM 5 min DE DEPOSIÇÃO PARA CADA CAMADA. VOLTAMETRIAS EM H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ de -0,2 V a +1,0 V a 10 mV s⁻¹

Observou-se nas FIGURAS 25 (A), (B), (C) e (D) que as amostras dialisadas FIGURAS 25 B e D apresentaram processos de oxidação e redução mais definidos ao comparar-se com as mesmas amostras não dialisadas FIGURAS 25 (A) e (C). Isso provavelmente se deve ao fato de que tenha ocorrido uma melhor deposição das amostras sobre o eletrodo, pois no processo de diálise ocorre a eliminação de compostos de baixa massa molar, e ou de oligômeros que foram formados durante a síntese química.

4.6 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS BLENDS GAC-PANI, GNF-PANI, GACDS1-PANI E GNFDSD1-PANI POR VOLTAMETRIA CÍCLICA EM SOLUÇÃO E VOLTAMETRIA CÍCLICA ATRAVÉS DE MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS POR ELETROFORESE

Foram realizadas voltametrias cíclicas em solução da amostra GNFDSD1-PANI preparada a 35°C e na proporção de 0,5:1 (goma:anilina) mostrada na FIGURA 26, alterando a quantidade de material adicionado a solução.

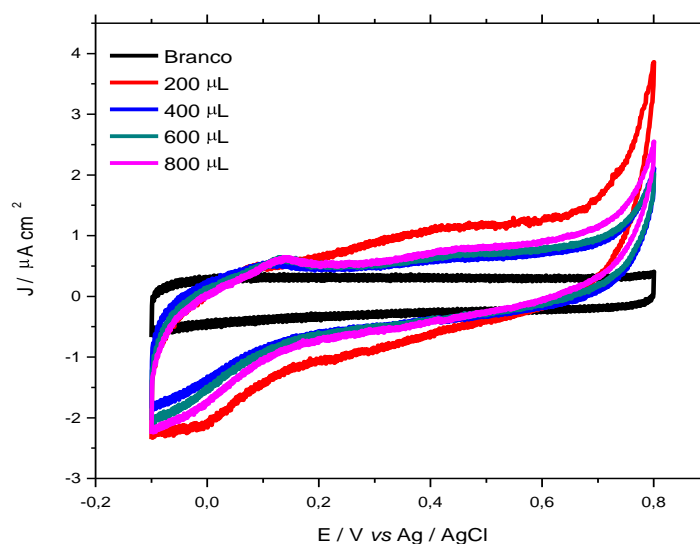


FIGURA 26 - VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DA AMOSTRA GNFDSD1-PANI, 35°C, (GOMA:ANILINA 0,5:1) OBTIDOS EM KCl 0,1 mol L⁻¹ de -0,1 V a +0,8 V a 50 mV.s⁻¹

As voltametrias cíclicas em solução apresentaram uma resposta eletroquímica muito baixa, provavelmente pelo tamanho das blends formadas. Por não apresentarem um tamanho muito pequeno, essas partículas provavelmente não conseguem se difundir muito bem na solução e com isso apresentam uma baixa resposta eletroquímica, ou uma adsorção insatisfatória na superfície do eletrodo para que ocorra a reação eletroquímica.

Foram obtidas voltametrias cíclicas dos eletrodos modificados pela deposição por eletroforese, a partir das amostras GOMA-PANI (GAC-PANI, GNF-

PANI, GACDS1-PANI e GNFD1-PANI), sintetizadas segundo o método descrito na seção 3.2.2.2, FIGURA 8. Os resultados podem ser observados nas FIGURAS 27 (A – H).

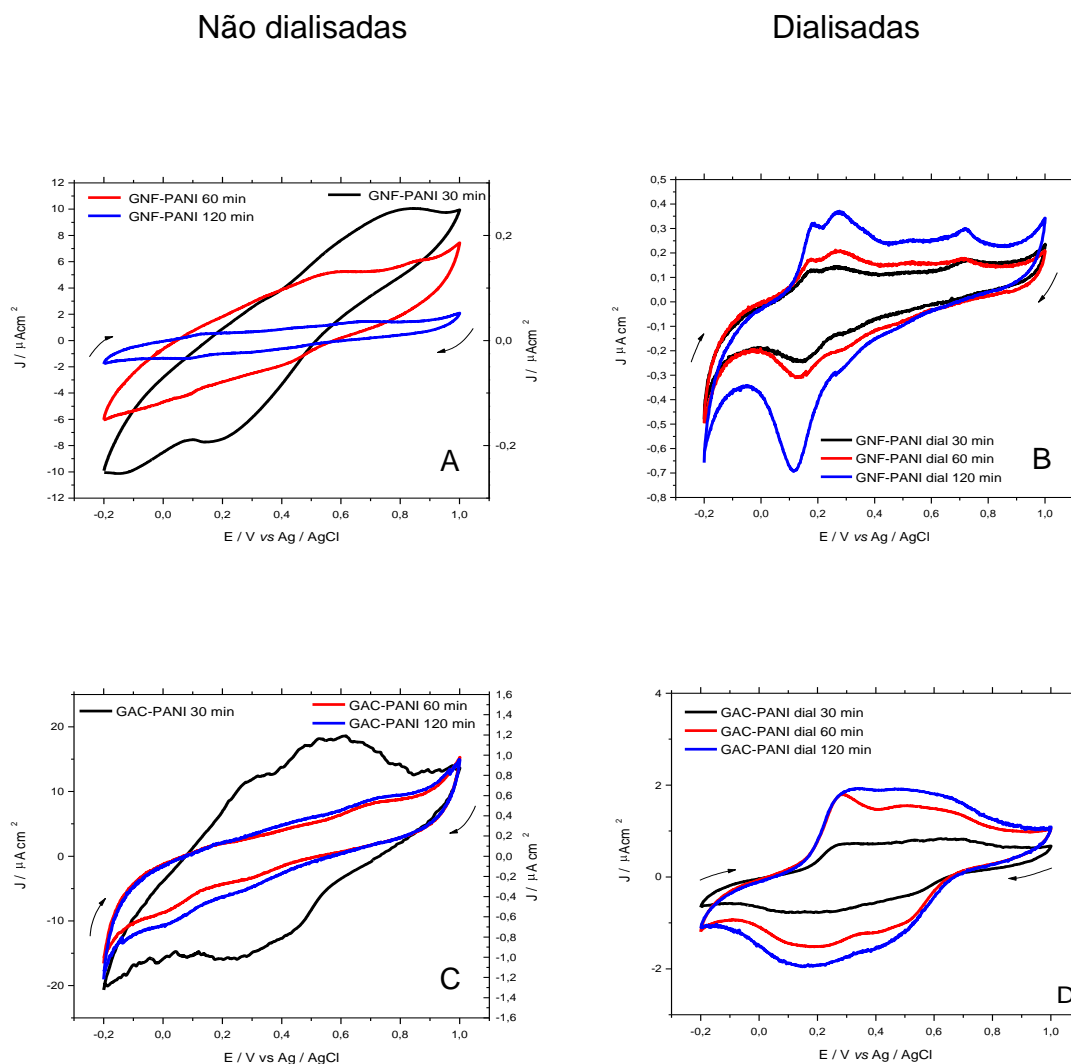


FIGURA 27- VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS A PARTIR DA DEPOSIÇÃO DAS DISPERSÕES GOMA:PANI 0,5:1, 35 °C, DIRETAMENTE APÓS A SÍNTESE, POR ELETROFORESE (1,5 V). (A) - GNFPANI, (B) - GNFPANI, DIALISADA, (C) - GACPANI, (D) - GACPANI, DIALISADA.

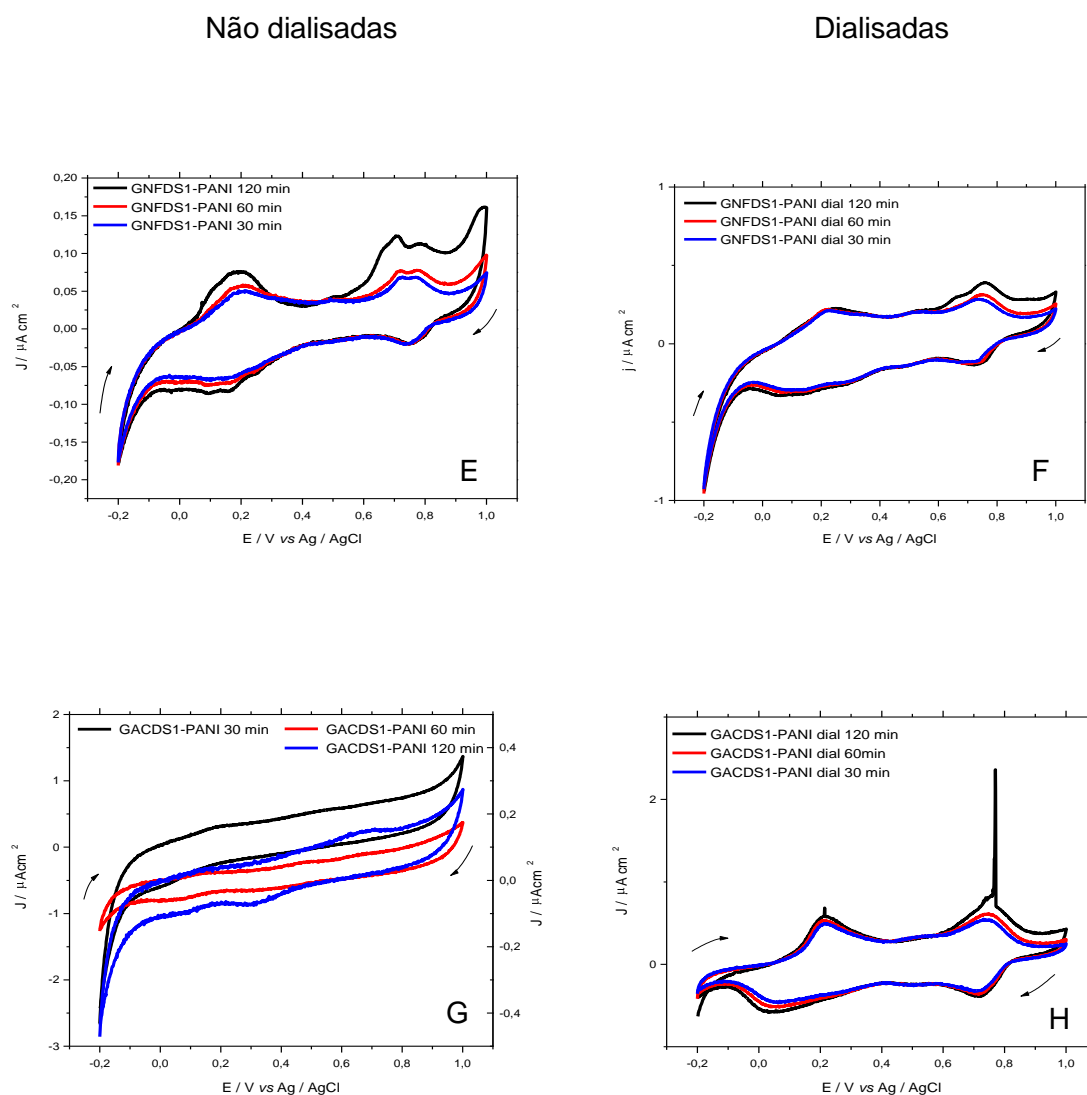


FIGURA 27 – VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS A PARTIR DA DEPOSIÇÃO DAS DISPERSÕES GOMA DEGRADADA:PANI 0,5:1, 35 °C, DIRETAMENTE APÓS A SÍNTESE, POR ELETROFORESE (1,5 V). (E) – GNFDs1-PANI, (F) – GNFDs1-PANI, DIALISADA (G) – GACDS1-PANI, (H) – GACDS1-PANI, DIALISADA

De maneira análoga as voltametrias cíclicas dos eletrodos modificados pela técnica de LBL, as amostras que apresentaram melhor resposta eletroquímica foram as amostras que foram submetidas ao processo de diálise FIGURAS 27 (B) e (D) comparativamente com as amostras da FIGURA 27 (A) e (C).

As blendas formadas a partir das gomas degradadas GNFDs1-PANI e GACDS1-PANI também seguiram o mesmo comportamento das blendas

formadas a partir das gomas originais (GAC-PANI) E (GNF-PANI), ou seja, após a diálise apresentaram uma melhor resposta eletroquímica FIGURAS 27 (F) e (H). E ao comparar-se as blendas formadas a partir das amostras degradadas a amostra GACDS1-PANI apresentou uma melhor resposta eletroquímica (picos mais definidos) que a GNFDSD1-PANI. As blendas formadas a partir das amostras degradadas (GNFDSD1-PANI e GACDS1-PANI) e dialisadas apresentaram uma melhor resposta eletroquímica que as respectivas amostras originais, possivelmente devido à menor complexidade de suas cadeias (maior linearidade) o que induz à formação de cadeias de PANI mais lineares, aumentando sua condutividade. Observou-se ainda que as amostras depositadas por eletroforese apresentaram uma resposta eletroquímica superior do que as amostras depositadas por LBL, isso pode ser atribuído ao fato das amostras que sofreram deposição por LBL apresentarem um comportamento resistivo, ocasionado pela presença do PSS (material não condutor) na construção das camadas que formaram o eletrodo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Foram realizados com sucesso ciclos de degradação controlada de Smith em uma goma arábica comercial, sendo obtidas frações distintas, geradas após uma sequência de cinco ciclos de degradação controlada de Smith. O procedimento de degradação foi eficiente, porém não foi obtida, após 5 ciclos de degradação, uma estrutura linear composta apenas por unidades de galactose visto que ainda observam-se unidades de arabinose na estrutura. Ainda, em geral, o rendimento de um ciclo para outro varia em torno de 60%, valor esse que pode ser um indicativo do alto grau de ramificação dos polissacarídeos em questão.

As amostras da goma arábica comercial e as suas frações modificadas quimicamente foram caracterizadas quanto à sua composição monossacarídica e sua estrutura química. Os resultados obtidos de caracterização estrutural e composição monossacarídica para as frações degradadas foram comparados aos resultados da goma arábica comercial não degradada tendo sido comprovada modificação química na amostra.

Foram realizadas sínteses químicas para formação da blenda GOMA-PANI, em diferentes temperaturas e proporções, para avaliar os parâmetros que apresentassem uma melhor resposta eletroquímica, encontrando-se a condição de proporção mássica de 0,5:1 (goma-anilina) na temperatura de 35°C.

As sínteses químicas de GOMA-PANI foram acompanhadas por espectros de UV-vis, os quais comprovaram a formação da blenda GOMA-PANI pelo aumento da banda de absorção na região de 410 nm.

Resultados de DLS apontaram que o processo de diálise da dispersão logo após a síntese não compromete o perfil de distribuição de tamanhos das partículas GOMA-PANI.

Os resultados de MET mostram que as partículas GOMA-PANI apresentam uma distribuição de tamanhos menor do que os obtidos por DLS, o que pode ser atribuído ao alto grau de hidratação das blendas em solução. O tamanho das blendas formadas a partir dos polissacarídeos degradados resultaram maiores que o tamanho das formadas com os polissacarídeos não

degradados. Possivelmente devido à existência de agregação entre partículas ocasionada devido à menor massa molar das gomas degradadas e também ao seu menor teor de grupos ácidos.

Por fim, os resultados eletroquímicos apontam que todas as amostras (goma arábica comercial, goma de acácia negra e as amostras modificadas quimicamente) apresentam eletroatividade, sendo essa aumentada quando a amostra é submetida ao processo de diálise, e utilizando a técnica de eletroforese para a modificação dos eletrodos. E dentre todas as amostras, as blendas obtidas a partir da goma comercial (GAC-PANI e GACDS1-PANI) são as blendas que apresentam uma melhor resposta eletroquímica.

Como comentário final, salienta-se que, a pesquisa envolvendo a formação de blendas a partir dos polímeros condutores/goma arábica ainda está em desenvolvimento, com uma quantidade baixa de publicações referentes ao tema. Até o momento não foram reportados estudos envolvendo a real interação entre os polissacarídeos da goma arábica com polímeros condutores, tão pouco se estes, quando modificados, poderiam influenciar nas propriedades eletroativas e de processabilidade dos compósitos obtidos. A partir desse trabalho evidenciou-se a influência da forma de preparo e de deposição e das características estruturais da goma arábica no desempenho das blendas condutoras.

REFERÊNCIAS

ALI, B.H.; ZIADA, A.; BLUNDEN, G. Biological effects of gum arabic: A review of some recent research. **Food and Chemical Toxicology**, v. 47, p. 1–8, 2009.

ALICEWEB – Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior via Internet, Secretaria de Comércio Exterior do Brasil (SECEX). Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>>. Data de acesso: 15/01/13.

AMARNATH, C. A.; PALANIAPPAN, S.; RANNOU, P. Acacia stabilized polyaniline dispersions: preparations, properties and blending with poly(vinyl alcohol). **Thin Solid Films**, v. 516, p. 2928-2933, 2008.

ASPINALL, G. O. Gums and mucilages. Adv. **Carbohydr. Chem Biochem.**, New York, v. 24, p. 333-379, 1969.

ASPINALL, G.O. **The polysaccharides**. Academic Press, New York, v. 2, p. 458-459, 1983.

ATKINS, P.W. **Físico-Química**. V2, tradução Horácio Macedo, 6º ED, LTC, 1999.

BESSIERE, A.; DUHAMEL, C.; BADOT, JC.; LUCAS, V.; CERTIAT MC. Study and optimization of a flexible electrochromic device based on polyaniline **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2051-2055, 2004.

BOLAND, D.J.; BROOKER, M.I.H.; CHIPPENDALE, G.M.; HALL, N.; HYLAND, B.P.M.; JOHNSTON, R.D.; KLEINING, D.A.; TURNER, J.D. **Forest trees of Australia**. Melbourne: Nelson-CSIRO. 1984.

BOLAND, D.J. Genetic resources and utilisation of Australian bipinnate acacias (Botrycephalae). In: AUSTRALIAN ACACIAS IN DEVELOPING COUNTRIES. 1984, Gympie. Proceedings, 16. Canberra: **ACIAR**, 29-37, 1987.

BROCKWELL, J.; SEARLE, S.D.; JEAUVONS, A.C.; WAAYERS, M. Nitrogen fixation in Acacias: an untapped resource for sustainable plantations, farm forestry and land reclamation. **ACIAR Monograph** 115, 132, 2005.

CORRÊA, J. B. C. Métodos químicos para a determinação de estrutura de polissacarídeos. 1971. 62 p. Datilografado.

COZIC, C.; PICTON, L.; GARDA, M.R.; MARLHOUX, F.; LE CERF, D. Analysis of arabic gum: Study of degradation and water desorption processes. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1930–1934, 2009.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Polymer Science**, v. 30, p. 38–70, 2005.

DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. **Science**, v. 277, p. 1232 – 1237, 1997.

DE KORT, M.; BUIJSMAN, R. C.; VAN BOECKEL, C. A. A. Synthetic heparin derivatives as new anticoagulant drugs. **Drug Discov. Today**, 10 (11), 769-779, 2005.

DYER, J. R. Use of periodate oxidations in biochemical analysis. In: GLICK, D. (ed.) **Methods of Biochemical Analysis**, New York, v. 3, p. 111-152, 1956.

FAUCONNIER, M.L.; BLECKER, C.; GROUYNE, J.; RAZAFINDRALAMBO, H.; VANZEREVEN, E.; MARLIER, M.; PAQUOT, M. Characterization of Two Acacia Gums and Their Fractions Using a Langmuir Film Balance. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 2709-2712, 2000.

FILISSETTI-COZZI, T.M.C.C.; CARPITA, N. C. Measurement of uronic acids without interference from neutral sugars. **Analytical Biochemistry**, v. 197, p.157-162, 1991.

FINCHER, G.B. e STONE, B.A. Arabinogalactans-proteins: Structure, Biosynthesis, and Function. Annual Review of **Plant Physiology**, v. 34, p. 47-70, 1983.

FOWLER, J.A.P.; CURCIO, G.R.; RACHWAL, M.F.G.; DEDECEK, R.A.; SIMON, A.A. Germinação e vigor de sementes de *Acacia mearnsii* De Wild coletadas em diferentes povoamentos do Estado do Rio Grande do Sul. Comunicado Técnico. Colombo: **EMBRAPA – CNPF**, n. 39, p.1-4, 2000.

GÉRENTE, C.; MESNIL, P.C.; ANDRÈS, Y.; THIBAUT, J.F.; CLOIREC, P.L. Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides. Sorption mechanism approach. **Reactive & Functional Polymers**, v. 46, p. 135–144, 2000.

GILS, P.S.; RAY,D.; SAHOO, P.K. Designing of silver nanoparticles in gum arabic based semi-IPN hydrogel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, p. 237-244, 2010.

GLICKSMAN, M.; SAND, R.E. In: WHISTLER, R.L. e BeMILLER, J.N. **Industrial Gums, Polysaccharides and their derivatives**, 2nd ed., Academic Press, San Diego, p. 198-254, 1973.

GOLDSTEIN, I. J.; HAY, G. W.; LEWIS, B. A.; SMITH, F. Controlled degradation of polysaccharides by periodate oxidation, reduction and hydrolysis. In: WHISTLER, R. L.; WOLFROM, M. L. (eds.). **Methods Carbohydrate Chem.**. New York: Academic Press, v. 5, p. 361- 369, 1965.

GORIN, P. A. J.; HORITSU, K.; SPENCER, J. F. T. An exocellular mannan alternately linked 1,3- β and 1,4- β from *Rhodotorula glutinis*. **Can. J. Chem.**, Ottawa, v. 43, p. 950-954, 1965.

GORIN, P. A. J.; TEIXEIRA, A. Z. A.; TRAVASSOS, L. R.; LABOURIAU, M. L. S.; IACOMINI, M. Characterization of carbohydrate components of an unusual hydrogel formed by seed coats of *Magonia pubescens* (Tingui). **Carbohydrate Res.**, Amsterdam, v. 282, p. 325-333, 1996.

GREIN, A.; SILVA. B. C.;WENDEL, C. F.; TISCHER, C. A.; SIERAKOWSKI, M. R.; MOURA, A. B. D.; IACOMINI, M.; GORIN, P. A. J.; SIMAS-TOSIN, F. F.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C. Structural characterization and emulsifying properties of polysaccharides of *Acacia mearnsii* de Wild gum. **Carbohydrate Polymers**, v.92 , p. 312-320, 2012.

GUM ARABIC production: Gum Arabic overview with focus on Sudan. Disponível em:

<<http://www.gum-arabic.org/Production.aspx?linkID=Overview>>.Data de acesso: 17/09/2012.

HARTREE, E.F. Determination of protein: A modification of the lowry method that gives a linear photometric response. **Analytical Biochemistry**, v. 48, p. 422-427, 1972.

HAY, G. W.; LEWIS, B. A.; SMITH, F. Periodate oxidation of polysaccharides: general procedures. In: WHISTLER, R. L.; WOLFROM, M. L. (eds.). **Methods Carbohydr. Chem.**, New York: Academic Press, v. 5, p. 357- 360, 1965.

HILLIG, E.; HASELEIN, C.R.; SANTINI, E.J. Propriedades mecânicas de chapas aglomeradas estruturais fabricadas com madeiras de pinus, eucalipto e acácia-negra. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 12, 1, p. 59-70, 2002.

IDRIS, O.H.M.; WILLIAMS, P.A.; PHILLIPS, G.O. Characterisation of gum from Acacia senegal trees of different age and location using multidetection gel permeation chromatography. **Food Hydrocolloids**, v. 12, p. 378-388, 1998.

IMESON, A. Exudate gums. In: A. **Thickening and gelling agents for food**. Chapman and Hall, London, p. 66-97, 1992.

ISLAM, A.M.; PHILLIPS, G.O.; SLJIVO, A.; SNOWDEN, M.J.; WILLIAMS, P.A. A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. **Food Hydrocolloids**, v. 11, p. 493-505, 1997.

KAMYSHNY, A.; MAGDASSI, S. Structure and Functional Properties of Colloidal Systems **Surf. Science**, p.147, 2010.

LEHNINGER, A.L.; NELSON, D.L.; COX, M.M. **Princípios de bioquímica**. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 1202, 2006.

KUMAR, M. R. **Reactive & Functional Polymers**, 46:1, 2000.

LEONG, Y.K.; SEAH, U.; CHU, S.Y.; ONG, B.C. Effects of Gum Arabic macromolecules on surface forces in oxide dispersions. **Colloids and Surfaces A**, v. 182, p. 263–268, 2001.

MASLIN, B.R. The role and relevance of taxonomy in the conservation and utilization of Australian acacias. **Conservation Science**, W. Aust 4 (3): 1-9 2002.

MATTOSO, L.H.C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, p. 388, 1996.

MEER, W. Gum Arabic. In: DAVIDSON, R.L. **Handbook of water soluble gums and resins**. McGraw-Hill, New York, 8.1-8.24, 1980.

MOORHOUSE, R. Structure / properties relationships of a family of microbial polysaccharides. In: YALPANI, M. (ed.). **Industrial polysaccharides: genetic engineering, structure / properties relations and applications**. Amsterdam: Elsevier, p. 187-206, 1987.

MOTHÉ, C.G.; RAO, M.A. Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending. **Food Hydrocolloids**, v. 13, p. 501–506, 1999.

OSMAN, M.E.; WILLIAMS, P.A.; MENZIES, A.R.; PHILLIPS, G.O. Characterization of Commercial Samples of Gum Arabic. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, p. 71-77, 1993.

PHILLIPS, G.O e WILLIAMS, P.A in **Handbook of Hydrocolloids** CRC Press, Cambridge: 2000.

RASBAND, W. Image J, Image Processing and Analyses in Java, 1997. Disponível em: <<http://rsbweb.nih.gov/ij/index.html>>.

SANFORD, P. A. e BAIRD, J. Industrial utilization of polysaccharides. **The Polysaccharides**, vol. 2. Edited by ASPINALL, G. O., Academic Press, New York, 1983.

SCHNEIDER, P.R. Modelos de equação e tabelas para avaliar o peso de casca da acácia negra, *Acacia mearnsii* De Wild. **Dissertação de Mestrado UFPR**, Curitiba, 149p., 1978.

SCHNEIDER, P.R.; TONINI, H. Utilização de variáveis dummy em equações de volume para *Acacia mearnsii* de Wild. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.13, 2, p. 121-129, 2003.

SEIGER, D.S. Economic potential from Western Australian Acacia species: secondary plant products. **Conservation Science**, W. Aust. 4 (3):109-116 2002.

SEN, T. K.; KHILAR. K.C. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 119, p. 71, 2006.

SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MACDIARMID, E.G.; CHIANG, C.K.; HEEGER, A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers – halogen derivatives of polyacetylene (CH)_x **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, v. 16, p. 578-580, 1977.

SILVA, J.; Córdoba de Torresi, S.I.; TORRESI, R.M.; Polyaniline Based Acrylic Blends Iron Corrosion **Corrosion Science**, v.47, p. 811, 2005.

SILVA, B.C.; WENDEL, C.; MOURA, A.B.D.; SIMAS-TOSIN, F.F.; GORIN, P.J.; RIEGEL, I.C. Isolation and Characterization of Polysaccharides of *Acacia mearnsii* de Wild Gum Collected from Brazilian trees. **7th International Symposium on Natural Polymers and Composites**, Set 2010.

SIMAS, F.F., GORIN, P.A.J., WAGNER, R., SASSAKI, G.L., BONKERNER, A., IACOMINI, M. Comparison of structure of gum exudate polysaccharides from the trunk and fruit of the peach tree (*Prunus persica*). **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 218-228, 2008.

STEJSKAL, J.; SAPURINA, I. Polyaniline: Thin films and colloidal dispersions. **Pure and Applied Chemistry**, v. 77, p. 815-826, 2005.

STEJSKAL, J.; BLINOVA, N.V.; IRINA, S.; KLIMOVIC, J. The chemical and colloidal stability of polyaniline dispersions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 428-434, 2005.

STEJSKAL, J., SAPURINA, I., TRCHOVÁ, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 1420–1481, 2010.

SVIRSKIS, D.J.; A mathematical model of vowel identification by users of cochlear implants. **Control. RELEAS**, 6, 2010.

TISCHER, C.A. Oligossacarídeos redutores naturais das gomas comerciais arábica, guatti e tragacanto: análise estrutural comparativa. **Tese** (Doutorado em Ciências - Bioquímica). UFPR, Curitiba, 2002.

TISCHER, C.A.; GORIN, P.A.J.; IACOMINI, M.; The free reducing oligosaccharides of gum Arabic: aids for structural assignments in the polysaccharide. **Carbohydrate Polymers**, v. 47, p. 151-158, 2002.

TOKURA, S.; NISHI, N.; TSUTSUMI, A.; SOMORIN, O.; **Polymer Journal**, v. 15, p. 485, 1983.

TROJANOWICZ, M.; LEWENSTAM, A.; KRAWCZYK, T.K.V.; LAHDESMÄKI, I.; SZCZEPEK, W.; Flow injection amperometric detection of ammonia using a polypyrrole-modified electrode and its application in urea and creatinine biosensors. **Electroanalysis** v. 8, p. 233-243, 1996.

VERBEKEN, D.; DIERCKX, S.; DEWETTINCK, K. Exudate gums: occurrence, production, and applications. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 63, p. 10-21, 2003.

VIDOTTI, M.; Dall'ANTONIA, L.H.; TORRESI R.M.; CÓRDOBA DE TORRESI, S.I. A new sensor for ammonia determination based on polypyrrole films with dodecylbenzenesulfonate ions. **Electroanalysis**, v.14, p. 1577–1586, 2002.

VIDOTTI, M.; Dall'ANTONIA, L.H.; CINTRA, E.P.; CÓRDOBA DE TORRESI, S.I. Reduction of interference signal of ascorbate and urate in poly (pyrrole)-based ammonia sensors in aqueous solutions. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3665-3670, 2004.

YADAV, M.P.; IGARTUBURU, M.; YAN, Y.; NOTHNAGEL E.A. Chemical investigation of the structural basis of the emulsifying activity of gum arabic. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 297-308, 2007.

YANG, L. e ZHANG, L.M. Chemical structural and chain conformational characterization of some bioactive polysaccharides isolated from natural sources. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 349–361, 2009.

WANG,Y.F.; DUTZLER,R.; RIZKALLAH,P.J.; SCHIMER,T. Channel specificity: structural basis for sugar discrimination and differential flux rates in maltoporin, **Adv. Journal of Molecular biology** v. 12;272(1) p. 56-63,1997.

WHISTLER, R.L.; SMART, L.C. **Polysaccharide Chem.**. New York: Academic Press, p.493, 1973.

WHISTLER, R.L. **Industrial Gums, Polysaccharides and their derivatives**, 3rd. ed., Academic Press, San Diego, p. 309-318, 1993.

WOLFROM, M. L.; THOMPSON, A. Reduction with sodium borohydride. In: WHISTLER, R. L.; WOLFROM, M. L. (eds.). **Methods Carbohydr. Chem.**, New York, v. 2, p. 65-68, 1963(a).

WOLFROM, M. L.; THOMPSON, A. Acetylation. In: WHISTLER, R. L.; WOLFROM, M. L. (eds.). **Methods Carbohydr. Chem.**, New York, v. 2, p. 211-215 1963(b).

ZHAO, X.; KATO, K.; FUKUMOTO, Y.; NAKAMAE, K. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 21, p. 227, 2001.